

Laboratoire de Chimie Biologique, Université de Cergy-Pontoise
Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF)

Thèse de doctorat

Spécialité : Chimie

Présentée pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE CERGY-PONTOISE

Ecole doctorale Sciences et Ingénierie (ED 417)

Par

Marion Alter

Altération de pigments verts à base de cuivre dans des peintures de chevalet des XV^e-XVII^e siècles

Etude du mécanisme de brunissement de l'acétate de cuivre et du résinate de cuivre

Soutenance prévue le 24 Mai 2019

Devant un Jury composé de :

Olivia REINAUD
Philippe BOUTINAUD
Ludovic BELLOT-GURLET
Jean-Louis HAZEMANN
Anne-Solenn LE HÔ
Nadège LUBIN-GERMAIN
François MIRAMBET

Professeur à l'Université Paris Descartes
Professeur à Sigma Clermont
Professeur à Sorbonne Université
Directeur de Recherche au CNRS
Ingénieur de Recherche au C2RMF
Professeur à l'Université de Cergy-Pontoise
Ingénieur de Recherche au C2RMF

Rapporteur
Rapporteur
Examinateur
Examinateur
Examinateur
Directeur de thèse
Directeur de thèse

A mes parents,

A mon frère.

Remerciements

Cette thèse de l'ED417 Sciences et Ingénierie de l'Université de Cergy-Pontoise, effectuée dans le cadre du LabEx Patrima, a été financée par la Fondation des Sciences du Patrimoine.

Je remercie tout d'abord Isabelle Pallot-Frossard, directeur du Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France, ainsi que Michel Menu, directeur du Département Recherche au C2RMF, qui m'ont accueillie au sein de ce laboratoire où j'ai eu la chance d'évoluer durant un peu plus de trois ans.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à François Mirambet et Nadège Lubin-Germain, qui se sont partagé la direction de ma thèse de façon très complémentaire, et sur qui j'ai su pouvoir compter tout au long de ce formidable projet.

Je voudrais exprimer ma gratitude envers Olivia Reinaud et Philippe Boutinaud, qui ont bien voulu tenir le rôle de rapporteurs de ce manuscrit. Je remercie également Jean-Louis Hazemann, Ludovic Bellot-Gurlet et Anne-Solenn Le Hô qui complètent le jury de soutenance.

Ma plus vive reconnaissance va à mon équipe encadrante, *dream-team* également porteuse de la casquette de relecteurs : François Mirambet et Nadège Lubin-Germain, Anne-Solenn Le Hô, Didier Gourier et Laurent Binet. Merci à tous pour votre présence, vos conseils, votre patience, vos nombreuses et pertinentes suggestions, et votre soutien.

Merci encore une fois à François et Nadège, notamment pour ces discussions lors de la rédaction, qui m'ont permis de prendre le recul nécessaire pour considérer mon travail dans son ensemble, mais également pour avoir parfaitement joué votre rôle de guides et de soutiens.

Merci Anne-Solenn, pour ton accueil dans le groupe Peinture, pour tes connaissances du monde très fermé des matériaux du patrimoine auxquelles tu as bien voulu me donner accès, et pour tes encouragements plus que bienvenus tout au long de ma thèse.

Merci Didier, pour ton dynamisme, ta réactivité dans les corrections, ta motivation à t'impliquer dans ce projet malgré ton calendrier surchargé, et ces échanges scientifiques très stimulants pour moi que nous avons pu avoir ensemble. Merci Laurent, pour ta gentillesse, ta patience à m'expliquer encore et encore les subtilités de la RPE, ta disponibilité pour répondre à mes questions. Je suis plus que consciente de la chance que j'ai eue de pouvoir travailler avec vous deux, notamment lors de vos discussions sous forme d'échanges de ping-pong auxquelles j'ai eu le privilège d'assister. Ce spectacle, car c'en est un, était autant impressionnant que, une fois encore, stimulant.

Au cours de ces trois ans de thèse, et comme ce manuscrit en atteste, j'ai pu utiliser de nombreuses techniques analytiques, et de ce fait rencontrer et travailler avec des personnes formidables, tant par leur gentillesse et l'intérêt qu'elles ont porté à mes travaux que par leurs connaissances scientifiques. Je suis très heureuse d'avoir pu être confrontée à cette multitude d'interlocuteurs, qui a rendu mon expérience de doctorat immensément enrichissante, tant sur le plan scientifique qu'humain.

J'ai eu la chance d'effectuer mon baptême de Synchrotron sur la ligne DISCO à Soleil, où j'ai passé une semaine intense, sous l'œil attentif, intéressé et très impliqué de Matthieu Réfrégiers. Je voudrais inclure

Remerciements

également Mathieu Thoury dans ces remerciements : je vous suis très reconnaissante à tous les deux pour le temps que vous avez bien voulu me consacrer, aussi bien au cours de cette semaine que pour le travail de préparation et de traitement des données que cela a impliqué.

Autre Synchrotron, mais expérience tout autant intéressante : je souhaite adresser mon immense gratitude à Marine Cotte de m'avoir donné accès à sa ligne ID21 à l'ESRF, non pas une mais deux fois. Merci Marine, pour ton engagement, ta générosité, et le suivi que ton équipe et toi m'avez prodigué. Je remercie tout autant Stéphanie Rossano et Solenn Reguer, qui ont été des piliers de mon aventure XAS, et sans qui j'aurais été perdue, à la fois lors des manip et pour le traitement des nombreuses données acquises. Merci Solenn, grande spécialiste de la programmation, pour ton implication, de m'avoir accordé une grande partie de ton temps, et d'avoir également mis à contribution tes collègues à Soleil pour résoudre ce casse-tête coriace qu'a représenté pour moi le XAS. Merci Stéphanie, d'avoir été présente à la fois sur DISCO et sur ID21. Tes conseils, aussi bien scientifiques qu'à propos de mon avenir professionnel, ont été grandement appréciés.

Je réitère mon infinie reconnaissance à Laurent Binet et Didier Gourier qui, aidés de Nadia Touati, ont permis de rendre mon intronisation à la RPE moins douloureuse que ce à quoi je m'attendais. Vos explications et ré-explications, données avec toujours autant de patience et de rigueur, ont fait s'ouvrir devant moi quelques lourdes portes derrière lesquelles se cachent les subtilités de la RPE.

Je remercie Ludovic Bellot-Gurlet et Céline Paris de m'avoir permis d'utiliser à la fois leur spectromètre Raman au laboratoire MONARIS (UPMC) et leur précieux temps. L'intérêt que vous avez porté à mon travail m'a beaucoup touchée, et l'accueil que vous m'avez donné ainsi qu'à Margherita m'a permis d'aborder ces expériences Raman de façon très sereine.

Merci également à Anne-Solenn Le Hô, Johanna Salvant et Alexandre Michelet : nous avons réussi ensemble à dompter ce microscope infra-rouge plutôt récalcitrant, qui nous a finalement donné de magnifiques cartos.

J'adresse mes sincères remerciements à Eric Laval, Christel Doublet et Patrice Lehuédé, qui forment la géniale « équipe MEB » qui m'a prodigué ses services dans l'apprivoisement des échantillons historiques auxquels j'ai eu la chance d'avoir accès. Éric, je te décerne le prix de l'explication la plus créative : je n'oublierai jamais que le MEB, c'est comme la piscine. Christel, merci pour ton aide en analyse et pour avoir été une voisine de bureau attentionnée. Patrice, je n'oublie pas que c'est grâce à toi que j'ai eu vent de ce projet : accepte s'il te plaît toute ma gratitude pour m'avoir ouvert les portes du C2RMF, que je ne connaissais pas avant que tu me le fasses visiter.

Je tiens à remercier également Jean-Louis Bellec, qui a le mérite d'avoir survécu au harcèlement dont j'ai fait preuve à son égard pour les analyses de colorimétrie de mes échantillons modèles. Merci à Clotilde Boust de m'avoir communiqué le protocole de ces analyses, ainsi que de m'avoir donné accès au spectromètre portable d'absorption UV-Visible du groupe imagerie, qui m'a permis de faire quelques mesures *in-situ* sur des œuvres en cours de restauration. Ces mesures ont également été rendues possibles grâce à Jérôme Rumolo, qui m'a expliqué le fonctionnement de cet appareil ; à Quentin Lemasson, qui m'a gracieusement prêté le spectromètre d'AGLAE ; et à Stéphanie Deprouw, qui m'a très gentiment accueillie avec tous ces appareils dans les ateliers de restauration de Versailles.

Je voudrais exprimer ma gratitude envers Patrick Aschehoug, qui a su répondre à mes questions pas toujours très claires à propos des mesures de fluorescence que j'ai pu effectuer avec lui à Chimie Paris.

Merci à Sigrid Mirabaud, Anne Genachte-Le Bail et Maroussia Duranton, qui m'ont ouvert les portes du laboratoire de l'INP et qui n'ont pas pris peur devant ma collection interminable d'échantillons à polir. Merci également à Sigrid pour les quelques discussions que nous avons pu avoir à propos de mon corpus d'œuvres et de la thèse en général.

Remerciements

Je remercie le groupe Peinture du C2RMF, et notamment Nathalie Pingaud, qui m'a apporté son aide pour la maîtrise des appareils optiques du labo ; Elisabeth Ravaud, Myriam Eveno et Gilles Bastian pour avoir contribué à l'établissement de mon corpus d'œuvres historiques ; et Gilles encore une fois, pour m'avoir dévoilé le secret de la peinture à l'huile : grâce à toi, j'ai pu me transformer en artiste, le temps de réaliser mes échantillons modèles. Merci également à Dominique Thiébaud, pour avoir pris le temps de répondre à mes quelques questions à propos d'œuvres du corpus.

Qu'il me soit permis de remercier ici Margherita Donnici : tu as été une stagiaire exceptionnelle, autant par ta motivation et ton implication dans le projet, que par ta constante bonne humeur. Ta rigueur et ton autonomie m'ont fait gagner un précieux temps !

J'adresse mon immense reconnaissance à Marie Wörle et Tiziana Lombardo qui m'ont fait entrer dans le monde du patrimoine d'une belle façon, grâce à un stage inoubliable au Centre des Collections du Musée National Suisse. Votre passion pour ces beaux objets et votre bienveillance à toutes les deux m'ont poussée à continuer dans ce domaine, et j'espère de tout cœur que nos chemins se recroiseront !

Je souhaite à présent remercier mes collègues du C2RMF, qui ont contribué à me faire passer trois années formidables sur ce site d'exception.

Je remercie vivement les membres de l'équipe de l'accueil pour leur gentillesse et leur bonne humeur, et en particulier René pour ces discussions que nous avons eues entre deux couloirs, et pour le fanatisme dont il peut faire preuve à chaque fois qu'il assiste à un match de volley.

Merci à Malys et Abdelkader qui m'ont permis de contourner les difficultés qui ont pu se présenter à moi, autant au niveau administratif qu'informatique. Je confesse n'avoir fait aucun effort pour gagner en autonomie dans ces domaines, sachant que vous répondriez présents à mes sollicitations. Merci également à Maria et Eva, que j'ai parfois embêtées avec des requêtes impromptues et qui m'ont toujours aidée avec le sourire.

Deux équipes, situées à des endroits stratégiques du laboratoire, méritent toute ma reconnaissance. Le groupe imagerie d'une part, qui a toujours accueilli mes visites avec patience et bienveillance. Par ordre de placement dans le bureau : Anne, Charlotte, Jean-Louis, Gérald, Elsa, Laurence, Alexis, Jérôme et Philippe, merci à vous tous, pour l'excellente ambiance que vous faites régner dans ce bureau, et pour vos invitations occasionnelles aux très fermées « réunions apéro ». D'autre part, la Team Aglaé, constituée de Brice, Laurent et Quentin, auprès de laquelle j'ai passé de nombreux moments toujours très appréciés. Les garçons, merci de m'avoir souvent accueillie, que ce soit pour préparer des excursions, des apéros ou bien pour m'écouter me plaindre.

Je tiens à remercier l'ensemble des thésards, post-doctorants et apprentis aux côtés desquels j'ai travaillé pendant ces trois ans : par ordre d'ancienneté, Manon, Victor, Anaïs, Karim, Amra, Fanny, Gauthier, Gianluca, Marine, Florian, Maxime, Xueshi, Jérôme, Nicolas, Solène, Vana, Lucile, Kilian, Fiona, Pablo, Corinna. Merci à vous pour cette folle ambiance qui règne au niveau -2 !

Parmi de nombreuses autres raisons, merci à Marine, qui a réussi l'exploit de m'entraîner dans ses sessions « dessin » au Louvre, seul moment où elle ne sprinte pas dans un musée. Merci à Maxime pour ce machisme de façade qui ne dupe personne mais nous fait toujours bien rire. Merci à Jérôme d'avoir bien voulu m'accompagner dans quelques uns de mes délires. La croziflette pompette restera une de mes plus belles réussites culinaires. Merci à Gianluca et Gauthier, et de façon plus épisodique Florian, pour avoir été de géniaux co-galériens de bureau. Je crois que nous avons tous les quatre suivi avec beaucoup d'application « *l'évolution du thésard* » proposée par Livane, et que nous en sortons somme toute gagnants !

Remerciements

Je voudrais remercier tous les membres de l'ACVF, grâce à qui mon intégration au labo s'est faite de la meilleure façon possible. Brice, Fred, Eric, Quentin, Laurent, Eva, Vincent, Thomas, Elsa, Anne, Victor, je vous adresse un immense merci, pour toutes ces activités que nous avons pu partager, et d'avoir accepté que je vous embarque dans certaines d'entre elles. Ces événements sportifs et gastronomiques ont représenté une parenthèse bienvenue au cours de ces semaines de dur labeur ! Merci Fred, grâce à toi je ne risque pas de prendre la grosse tête, ni au volley ni au ski. Par contre Victor et moi t'attendons sur les pistes l'année prochaine, ne nous déçois pas !

Si mon adaptation à la vie parisienne s'est déroulée idéalement, c'est entre autres grâce à l'équipe de choc formée par Brice, Lucile, Victor, Manon, Laurent, Anne, Elsa, Gianluca et Estelle. J'espère que nous pourrons à nouveau passer des moments formidables ensemble !

Si je les ai rapidement évoqués précédemment, je souhaite leur consacrer ici quelques lignes : je tiens à remercier du fond du cœur Brice et Lucile, pour tant de choses qu'il serait trop long d'énumérer. Je me contenterai de saluer votre humour à tous les deux, votre soutien sans faille, la culture gigantesque et la curiosité contagieuses de chacun de vous. Lucile, merci pour tous ces moments partagés, ces fous rires qui ne sont apparemment jamais passés inaperçus, cette motivation inébranlable à chaque sortie que nous avons faite (je crois qu'il ne doit pas rester une grande surface de la forêt de Fontainebleau que nous n'ayons pas visitée...), et de m'avoir fait redécouvrir Saint Exupéry. Brice, merci pour ces traquenards sportifs dans lesquels tu m'as entraînée, les goûters post-randonnée au milieu du chantier de ta maison, tes réponses improbables à nos messages. Tu es un poète, ne change rien. Gros cœur sur vous, les choux.

Il me reste à remercier les personnes qui ne font pas partie de mon entourage professionnel. La transition se fera avec Lise, que j'ai pu rencontrer grâce au tournoi de volley de la Culture. Merci à toi pour ce duo de choc que nous formons sur le terrain. Il faut absolument que nous terminions notre liste de soirées Disney !

Je tiens à remercier très chaleureusement Annick, qui a su pendant un instant dompter sa phobie de l'informatique pour relire ce manuscrit et traquer les quelques fautes qui s'y étaient glissées. Tu es ma correctrice la plus artisanale, certes, mais la plus rapide ! Je t'adresse également toute ma gratitude pour ton soutien durant les moments difficiles, et ta disponibilité pour les pauses café.

J'adresse un grand merci à mes copines de l'ECPM : Isa, Aziza, merci pour ces soirées où vous me racontiez vos incroyables péripéties, et où Irène et Clémence ont pu parfois se joindre à nous. J'espère que nous pourrons les renouveler à chaque fois que je reviendrai à Paris, et que je ne raterai pas trop d'épisodes !

Vivi, Quentin, mes acolytes de voyages, moult remerciements pour ces moments passés ensemble d'un bout à l'autre de l'Europe. A quand le prochain ? Vivi, merci pour ces séances plus ou moins régulières de débriefing nocturne, et cette volonté de toujours faire plus, sans jamais faire demi-tour.

Steph, je ne t'oublie pas : merci pour ton soutien dès le début de mon étude du caca d'oie, de me faire tellement rire avec cet humour décapant, et pour nos sessions tennistiques interminables. Tiens-toi prête, me revoilà !

J'aimerais également remercier Marine et Anne-Claire, pour ces brunchs de début d'après-midi, ces discussions à propos de tout et surtout d'Annecy, en toute objectivité la plus belle ville du monde. Marine, merci pour ton soutien infaillible depuis tant d'années !

Je souhaiterais enfin remercier ma famille, sur laquelle je sais pouvoir compter en toutes circonstances. En particulier, merci à Roma et Fred pour leur présence à mes côtés, même de loin.

Remerciements

Merci à Christine et Luc, vous êtes géniaux et je ne me lasserai jamais de nos discussions à propos de l'avenir, de toutes les fois où nous nous sommes retrouvés à rire aux larmes, et des vacances que vous voulez bien encore passer avec nous.

Merci à Camille, pour ton écoute, tes histoires improbables, tes boulettes, ces fous rires qui nous prennent au milieu de la nuit, et ces sorties de l'extrême dans lesquelles tu tiens absolument à m'embarquer. Nous arriverons à skier un 14 Juillet, un jour...

Merci à Didier, Astride, Gaëtan et Baptiste, mes plus grands fans, pour leurs discours d'encouragements, qui incitent tout de même à un peu de remise en question. Merci de me faire rire dans n'importe quelle situation, et de vouloir refaire le monde à chaque fois qu'on se voit. Et merci d'avoir réussi à faire en sorte que j'arrête de faire du boudin, ça m'a plutôt pas mal aidée...

Il me reste à remercier les quatre personnes qui comptent le plus à mes yeux. Je vous aime très fort, j'aurais tellement à vous dire, je me contenterai simplement de ceci :

Merci à mon grand-père. Tu es un Papi de Compète, sur tous les plans. Merci pour ces expressions croustillantes dont tu nous fais profiter, de manière toujours surprenante et jamais mal t'à propos.

Merci à mon frère, Adrien, pour ces délires parfois flippants dans lesquels l'un de nous entraîne l'autre. Je me demande souvent qui de nous deux est l'ainé, mais je sais dans tous les cas que tu seras toujours là pour moi, que ce soit pour rire aux larmes ou pour m'écouter râler sur tout et n'importe quoi.

Merci enfin à mes parents, Philippe et Catherine, pour leur soutien et leur amour inconditionnels. C'est grâce à vous que je suis fière d'être la personne que je suis aujourd'hui.

Table des matières

Remerciements.....	6
Table des matières	12
Introduction générale.....	22
Chapitre I.....	26
I.A. La peinture à l'huile.....	28
I.B. L'huile siccative.....	29
I.B.1. Composition des huiles siccatives	30
I.B.2. Séchage des huiles.....	31
I.B.2.1. Séchage des couches picturales	31
I.B.2.2. Mécanisme de séchage des huiles : autoxydation.....	31
I.B.3. Cuisson.....	35
I.C. Les « pigments organométalliques verts à base de cuivre » : acétate et résinate de cuivre.....	35
I.C.1. L'acétate de cuivre	36
I.C.1.1. Histoire	36
I.C.1.2. Préparation.....	36
I.C.1.3. Composition.....	37
I.C.2. Le Résinate de cuivre	39
I.C.2.1. Histoire	39
I.C.2.2. Préparation.....	39
I.C.2.3. Composition.....	40
I.D. La couleur des complexes de coordination.....	41
I.D.1. Les transitions d-d	41
I.D.2. Le transfert de charge.....	43
I.D.3. La délocalisation électronique.....	44
I.E. Le brunissement des verts au cuivre	45
I.E.1. Historique	45
I.E.1.1. Incompatibilité avec d'autres pigments	46
I.E.1.2. Protection des couches contenant les verts au cuivre.....	46
I.E.1.3. Autres remarques	47

Table des matières

I.E.2.	Hypothèses d'explication du brunissement	47
I.E.2.1.	Influence de l'hydratation des complexes de cuivre.....	47
I.E.2.2.	Altération de la matrice organique.....	48
I.E.2.3.	Modification du degré d'oxydation du cuivre.....	49
I.E.2.4.	Modification des ligands	50
I.E.2.5.	Rôle de la lumière.....	51
I.E.2.6.	Point de départ de la thèse.....	52
I.E.3.	Bilan des hypothèses de la littérature	54
Conclusion	56
Chapitre II	58
II.A.	Echantillons historiques – Choix du corpus	59
II.A.1.	Sélection des échantillons parmi la collection de coupes du C2RMF.....	59
II.A.2.	Observations générales à propos du corpus	60
II.A.3.	Particularités observées	62
II.A.3.1.	L'œuvre d'un artiste peut contenir à la fois des peintures altérées et d'autres non altérées. .	62
II.A.3.2.	Il peut y avoir coexistence de zones altérées et non altérées au sein d'une même œuvre.....	62
II.A.3.3.	Différents lieux de conservation sont possibles.	63
II.A.3.4.	Une œuvre altérée peut posséder une copie contemporaine non altérée.	63
II.B.	Echantillons modèles : préparation et vieillissement.....	64
II.B.1.	Préparation des échantillons	64
II.B.2.	Le vieillissement naturel.....	65
II.B.3.	Le vieillissement artificiel.....	65
II.B.3.1.	Vieillissement thermique	65
II.B.3.2.	Photovieillissement : illumination sous une diode électroluminescente	65
II.C.	Techniques analytiques utilisées.....	68
II.C.1.	Techniques microscopiques	68
II.C.1.1.	Microscopie optique.....	68
II.C.1.2.	Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	68
II.C.2.	Techniques spectroscopiques.....	68
II.C.2.1.	Colorimétrie.....	68
II.C.2.2.	Photoluminescence.....	69
II.C.2.2.a.	Analyses au Synchrotron : la ligne DISCO.....	69
II.C.2.2.b.	Dégâts d'irradiation	71
II.C.2.3.	Techniques de spectroscopie vibrationnelle.....	72
II.C.2.3.a.	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	72
i.	Analyse des systèmes modèles par FTIR en mode ATR.....	72

Table des matières

ii. Analyse des échantillons historiques par μ FTIR en mode ATR.....	73
II.C.2.3.b. Spectroscopie Raman	73
II.C.2.4. Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)	73
II.C.2.4.a. Principe général de la spectroscopie RPE.....	74
i. Effet Zeeman	74
ii. Interaction hyperfine et superhyperfine.....	75
iii. Interaction en champ nul.....	75
iv. Causes d'élargissement des raies	76
v. Aspects techniques de la RPE.....	78
II.C.2.4.b. RPE d'un complexe monométallique de Cu ^{II} en symétrie axiale	79
II.C.2.4.c. RPE d'un complexe bimétallique de Cu ^{II} en symétrie axiale.....	82
II.C.2.4.d. Paramètres expérimentaux	85
II.C.2.4.e. Simulation	85
II.C.2.5. Absorption UV-visible.....	85
II.C.2.6. Absorption des rayons X (Spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X : XANES) 86	86
II.C.2.6.a. Principe de la technique XAS.....	86
i. XANES au seuil K du cuivre	87
ii. EXAFS au seuil K du cuivre	88
iii. Aspects techniques de la spectroscopie XAS.....	89
II.C.2.6.b. Analyses au Synchrotron : ligne ID21	89
II.C.2.6.c. Dégâts d'irradiation.....	90
II.C.2.6.d. Correction du phénomène d'autoabsorption.....	92
II.C.2.7. Comparaison des différentes spectroscopies utilisées	94
Chapitre III.....	98
III.A. Description des couches contenant les verts au cuivre.....	99
III.A.1. Morphologie des couches contenant les verts au cuivre.....	100
III.A.2. Stratigraphie des échantillons historiques	104
III.A.2.1. Composition des couches de vert au cuivre.....	105
III.A.2.2. Potentielle incompatibilité de certains pigments avec les verts au cuivre.....	110
III.A.3. Le cas du chlore	112
III.A.4. Le rôle du vernis	113
III.A.5. Iconographie des échantillons	113
III.A.6. Bilan des observations microscopiques sur les échantillons historiques	114
III.B. Evolution du brunissement après le prélèvement	114
III.C. Rôle de la lumière	115
III.D. Sélection d'un petit nombre d'échantillons parmi le corpus	117
III.D.1. <i>La Madone de Lorette</i> , Raphaël	117

Table des matières

III.D.1.1.	Echantillon 2068 (échantillon non altéré).....	118
III.D.1.2.	Echantillon 2077 (échantillon partiellement altéré).....	119
III.D.2.	<i>La Madone de Lorette</i> , Anonyme, copie du tableau de Raphaël (échantillon non altéré) 120	
III.D.3.	<i>Pieta, ou déposition de croix</i> , Jean Fouquet (échantillon partiellement altéré)	121
III.D.4.	<i>Arrestation du Christ</i> , Herri Met de Bles (échantillon partiellement altéré)	123
III.D.5.	<i>Sainte Anne</i> , Léonard de Vinci (échantillon complètement altéré).....	124
III.D.6.	Identification des constituants en mélange avec les verts au cuivre par microspectroscopie FTIR-ATR	125
Conclusion.....		129
Chapitre IV.....		132
IV.A.	Caractérisation des pigments utilisés dans la préparation des échantillons modèles	133
IV.B.	Colorimétrie des échantillons modèles	135
IV.C.	Photoluminescence des systèmes pigment/huile	138
IV.C.1.	Photoluminescence des huiles seules.....	138
IV.C.2.	Photoluminescence des films séchés 10 mois	139
IV.C.3.	Vieillessement des systèmes modèles pigment/liant.....	140
IV.C.4.	Photoluminescence des échantillons historiques	141
IV.C.5.	Bilan des analyses par spectroscopie de photoluminescence.....	143
IV.D.	Suivi par spectroscopies vibrationnelles de l'évolution de la matrice organique et du complexe de cuivre au cours du vieillissement.....	143
IV.D.1.	FTIR-ATR / Raman des films séchés.....	144
IV.D.2.	Vieillessement des systèmes modèles pigment/liant.....	149
IV.D.2.1.	Analyses par FTIR-ATR.....	149
IV.D.2.2.	Analyses par Raman	154
IV.D.3.	Etude du brunissement des échantillons historiques par μ FTIR-ATR.....	155
IV.D.3.1.	Modifications de la matrice organique	156
IV.D.3.2.	Modifications du complexe de cuivre dues au brunissement.....	159
IV.D.3.2.a.	Zones non altérées des échantillons historiques.....	159
IV.D.3.2.b.	Zones brunes des échantillons historiques.....	163
IV.D.4.	Bilan des analyses FTIR-ATR.....	166
IV.E.	Modifications au niveau du complexe de cuivre : analyses par XAS au seuil K du cuivre.....	166
IV.E.1.	Analyses XAS des pigments seuls	167

Table des matières

IV.E.2.	Spectroscopie XAS des films séchés	170
IV.E.3.	Vieillissement des systèmes simplifiés pigment/liant.....	171
IV.E.4.	Spectroscopie XAS des échantillons historiques	174
IV.E.5.	Bilan des analyses XAS.....	176
Conclusion.....		178
 Chapitre V.....		 182
V.A.	Caractérisation des complexes de cuivre.....	184
V.A.1.	RPE de l'acétate de cuivre	185
V.A.2.	RPE du résinate de cuivre	187
V.A.3.	Absorption UV-Visible.....	190
V.A.4.	Structure électronique des dimères d'acétate et de résinate de cuivre.....	192
V.B.	Interaction entre les complexes de cuivre et l'huile.....	195
V.B.1.	Mélange liquide de l'acétate de cuivre avec l'huile de lin crue.....	195
V.B.2.	Effet du séchage sur les films pigment/huile	197
V.C.	Evolution des complexes de cuivre sous l'effet de la lumière.....	202
V.C.1.	Le mélange ResHLC	203
V.C.2.	Le mélange AcHLC.....	206
V.C.3.	Le mélange AcHL.....	208
V.C.4.	Bilan des expériences de photovieillissement.....	210
V.C.5.	Origine de la corrélation entre la diminution de la quantité de dimères et l'absorption optique vers 22000 cm ⁻¹	213
V.D.	Effet du vieillissement naturel et du vieillissement thermique sur les complexes de cuivre.....	215
V.D.1.	Vieillissement naturel	215
V.D.2.	Vieillissement thermique.....	217
V.E.	Proposition d'un mécanisme de brunissement	219
V.E.1.	Identification du complexe de cuivre responsable du brunissement	221
V.E.2.	Mécanisme du brunissement.....	222
V.E.3.	Conséquences de la présence de points isobestiques	223
V.E.4.	Origine des différences de comportement des mélanges AcHL, AcHLC et ResHLC ...	225
Conclusion.....		227

Conclusions et perspectives	230
A. Méthodologie mise en œuvre: analyse comparative de prélèvements sur les œuvres historiques et de systèmes modèles	231
B. Transformations du système pigment/huile au cours du brunissement	232
C. Réversibilité partielle du phénomène de brunissement	234
D. Perspectives à moyen terme : préciser le mécanisme de brunissement.....	235
E. Perspectives à plus long terme : pouvoir restaurer les œuvres touchées par le phénomène du brunissement	235
Bibliographie	238
Liste des figures	248
Liste des tableaux.....	262
Annexes.....	265

Celui qui croit savoir n'apprend plus.

Pierre Bottero

Introduction générale

Introduction générale

Parmi les techniques picturales employées par les artistes depuis de nombreux siècles, la peinture à l'huile occupe une place de choix, puisqu'elle a été utilisée dans la réalisation d'innombrables œuvres, dont certaines font partie des plus grands chefs d'œuvre de l'histoire de l'art, comme les tableaux de Jan Van Eyck, Léonard de Vinci, Raphaël, Titien, Jacques-Louis David ou Edouard Manet, pour n'en citer que quelques uns. Cette technique consiste à disperser un ou plusieurs pigment(s) dans une huile, qui sert de liant, aidant de ce fait à la fixation des couleurs sur le support. La connaissance des pigments, tant naturels que synthétiques, permet au peintre d'accéder à une palette couvrant une large gamme de teintes et de nuances, et ainsi traduire au mieux les idées et les émotions qu'il a voulu transmettre à travers son œuvre.

La couleur verte peut être obtenue grâce à différents pigments, par exemple avec des terres vertes ou de la malachite, qui sont connus depuis l'Antiquité. D'autres n'ont été utilisés qu'à partir du XIX^e siècle et de la Révolution Industrielle, comme le vert de cobalt ou le vert de chrome. Parmi ces pigments verts, deux complexes de coordination à base de cuivre, l'acétate de cuivre – aussi connu sous le nom de vert-de-gris – et le résinate de cuivre, ont été très largement employés entre le XV^e et le XVII^e siècle en peinture de chevalet au sein des diverses Ecoles européennes, pour leurs qualités optiques indéniables.

Ce sont ces deux pigments qui constituent l'objet de notre étude, et plus particulièrement leur altération : en effet, il a très tôt été constaté que des œuvres contenant de l'acétate ou du résinate de cuivre étaient sujettes à une dégradation visible des zones vertes, qui se traduit par leur brunissement. Ce changement chromatique, non systématique, a pour conséquence une perte de lisibilité de l'œuvre, et a très fortement contribué à l'abandon de ces pigments de la palette des peintres vers le XVII^e siècle. Certains peintres ont proposé des solutions pour protéger les couches picturales et les glacis contenant ces pigments : il a pu être suggéré d'utiliser un vernis protecteur ou bien d'éviter de mélanger les verts à base de cuivre avec d'autres pigments, comme le blanc de plomb.

Le phénomène de brunissement des pigments verts à base de complexes de cuivre a fait l'objet depuis les années 1970 d'études scientifiques visant à comprendre son origine. De nombreuses hypothèses ont été envisagées ; toutefois, aucune n'a pu aboutir à une explication convaincante du processus de dégradation de ces pigments.

L'objectif de la présente thèse est par conséquent de comprendre l'origine du phénomène de brunissement, ainsi que les facteurs qui peuvent l'influencer, pour enfin établir le mécanisme chimique de l'altération des acétates et résinates de cuivre. A cette fin, nous avons adopté une approche particulière, qui consiste en l'étude comparative de prélèvements effectués sur des œuvres historiques contenant des pigments verts au cuivre, touchées ou non par le phénomène de brunissement, et de systèmes modèles simplifiés, préparés au laboratoire et visant à reproduire le changement chromatique observé sur les œuvres. Notre travail est ainsi structuré en cinq chapitres :

Dans un premier temps (Chapitre I), nous présenterons les matériaux qui constituent l'objet de cette thèse : les pigments verts à base de cuivre que sont l'acétate et le résinate de cuivre d'une part, et l'huile siccatrice servant de liant d'autre part. Une connaissance préliminaire de ces matériaux, du mécanisme de séchage des huiles, ainsi que des caractéristiques des pigments, forme le fondement de notre étude. Elle nous permettra par la suite de mieux appréhender certaines notions que nous rencontrerons dans les chapitres suivants. La

deuxième partie du Chapitre I dressera le bilan de l'étude bibliographique des précédents travaux de recherche effectués sur le brunissement des pigments verts à base de cuivre, et fera office de base pour l'établissement de nos hypothèses.

Dans le Chapitre II, nous présenterons le corpus d'œuvres historiques que nous avons considéré dans notre étude, qui contient des œuvres des XV^e, XVI^e et XVII^e siècles, certaines altérées, victimes du phénomène de brunissement, et d'autres saines, qui serviront de ce fait de point de comparaison. Nous décrirons également dans ce chapitre la méthode de préparation des systèmes simplifiés pigment/huile, aussi nommés par la suite « échantillons modèles », les différents traitements qu'ils ont subis afin de reproduire le brunissement, ainsi que les techniques analytiques complémentaires employées, dans certains cas à la fois sur les prélèvements d'œuvres historiques et sur les systèmes simplifiés.

Le Chapitre III sera dédié à l'étude des prélèvements des œuvres historiques du corpus. Leur analyse par microscope optique et microscope électronique à balayage nous donnera accès à la stratigraphie de ces échantillons, et nous permettra d'établir des premières hypothèses quant aux facteurs susceptibles de causer l'altération des zones vertes des peintures. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous présenterons plus en détail six prélèvements appartenant au corpus, que nous retrouverons par la suite dans le Chapitre IV.

Nous verrons au Chapitre III que les échantillons historiques sont caractérisés par une grande hétérogénéité, qui constitue un frein à l'étude du mécanisme de brunissement. C'est pourquoi nous avons fait le choix de travailler également sur des échantillons modèles, qui sont moins complexes et permettent de ne considérer que le système pigment/liant. Toutefois, il convient d'abord de valider l'emploi de tels modèles dans l'étude du brunissement des œuvres historiques. Pour cela, nous présenterons au Chapitre IV les résultats des analyses par spectroscopies de photoluminescence, vibrationnelles et d'absorption des rayons X, que nous avons pu effectuer à la fois sur les systèmes modèles et sur les échantillons historiques. En plus de démontrer la validité d'une telle approche comparative, ces techniques permettront de sonder à la fois la partie organique, c'est-à-dire le liant, et la partie inorganique – le complexe de cuivre qui constitue les pigments –, et de caractériser certaines modifications qui ont lieu aux deux niveaux lors du brunissement des verts au cuivre.

Afin d'étudier plus en détail les modifications qui s'opèrent au cours du brunissement, nous nous sommes concentrés sur la structure électronique des complexes de cuivre et son évolution à l'aide des spectroscopies de Résonance Paramagnétique Electronique et d'absorption UV-Visible. Ces techniques nécessitant une taille d'échantillon plutôt conséquente, elles n'ont pu être employées que sur les systèmes simplifiés. Les résultats de ces analyses constituent l'objet du Chapitre V, dans lequel est en particulier effectué le suivi du brunissement sous l'effet de la lumière. A l'issue de ce chapitre, nous pourrions être en mesure de proposer un mécanisme moléculaire qui explique le phénomène du brunissement des pigments verts à base de cuivre.

Nous pourrions enfin conclure notre travail, et avancer quelques perspectives et pistes de recherche qui permettraient de perfectionner la compréhension et la maîtrise de l'altération de l'acétate et du résinate de cuivre dans les œuvres historiques.

Chapitre I

Chapitre I – Etat de l’art et objectifs de la thèse

Ce chapitre a le double objectif de présenter succinctement la peinture à l’huile et ses composants d’une part, et d’autre part de replacer le contexte dans lequel s’inscrit ce travail.

Une description de la stratigraphie de la peinture à l’huile est tout d’abord proposée, suivie de la présentation de ses deux constituants majoritaires, que sont l’huile et les pigments considérés dans cette étude : l’huile de lin d’une part, et d’autre part l’acétate de cuivre, également connu des peintres sous l’appellation « vert-de-gris », et le résinate de cuivre.

Les deux pigments sur lesquels porte notre travail étaient très fréquemment utilisés entre les XV^e et XVII^e siècles. Toutefois leur emploi s’est raréfié par la suite car un changement chromatique pouvait être observé lors du vieillissement des œuvres. En effet, un brunissement de zones précédemment vertes était souvent détecté, menant à une perte de lisibilité de l’œuvre (Figure I-1). L’instabilité des acétates et résinates de cuivre a ainsi été dénoncée, incitant les peintres à user de tactiques pour protéger les couches picturales, ou bien à simplement abandonner l’emploi de ces pigments dans leur palette.

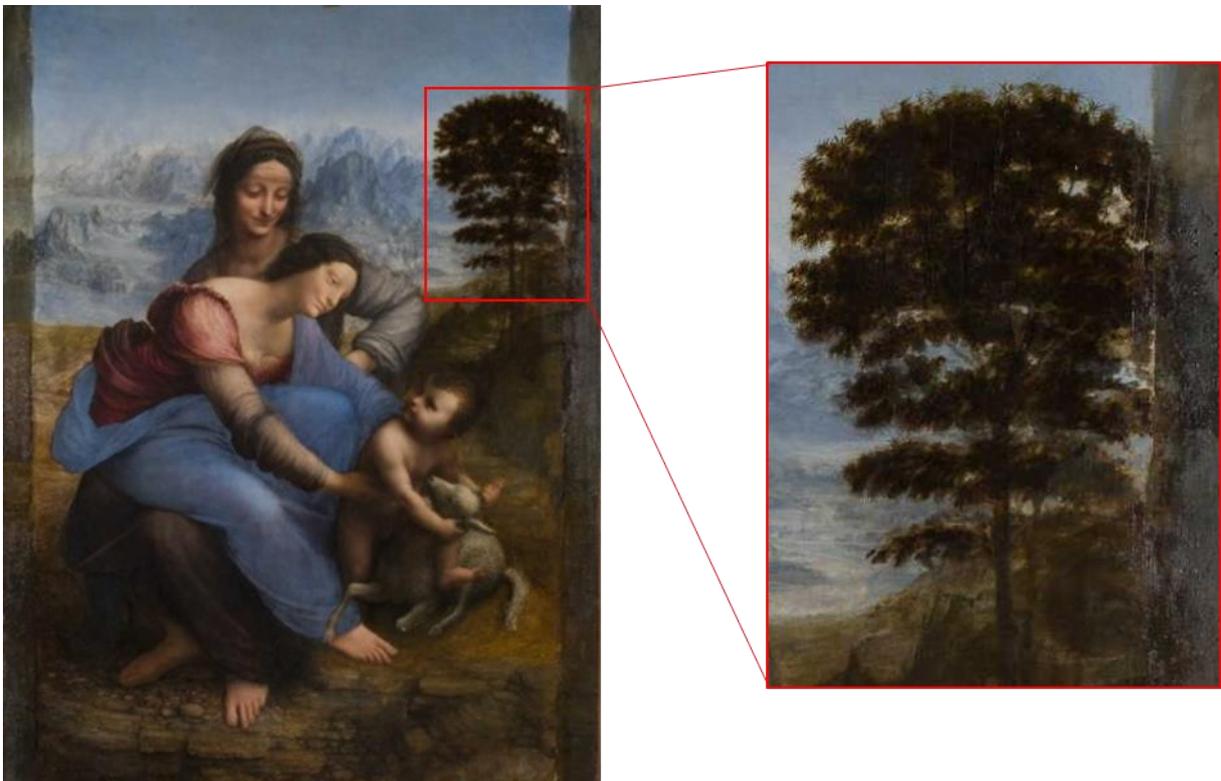


Figure I-1 : La Sainte Anne, de Léonard de Vinci (1510) ©C2RMF/Pierre-Yves Duval. Le feuillage de l’arbre à l’arrière-plan a subi un important changement chromatique.

La deuxième partie de ce chapitre résume tout d'abord les désagréments rencontrés par les peintres suite à l'utilisation des acétates et résinates de cuivre. Enfin, la présentation de différentes hypothèses formulées dans la littérature, et visant à expliquer l'origine de ce changement chromatique, conclura ce chapitre. Ces hypothèses serviront de base à nos travaux, qui seront détaillés dans les chapitres suivants.

I.A. La peinture à l'huile

La peinture à l'huile est une technique utilisée depuis le Moyen-Âge, et dont l'invention est attribuée à Jan van Eyck, au début du XIV^e siècle, lorsqu'il a l'idée de mélanger ses couleurs avec de l'huile de lin ou de noix. Ce procédé semblait toutefois déjà exister à l'époque du moine Théophile, au XII^e siècle. Il est cependant certain que van Eyck a beaucoup contribué à le perfectionner, afin d'obtenir une peinture résistante à l'eau et offrant de nombreuses possibilités techniques.

Il s'agit d'une technique pour laquelle le liant est une huile et dans laquelle est dispersé un pigment – « *dont le liant est exclusivement composé par une ou plusieurs huiles grasses, à l'exception des huiles de résine et des huiles minérales* », norme française NF T 30.001 [Béguin 1984]. Le liant est utilisé pour ses vertus siccatives et pour favoriser l'adhésion du pigment sur le support.

Un pigment est une substance colorante, employée généralement sous forme d'une poudre, dont la taille des grains est variée. En effet, ils peuvent avoir des dimensions allant de quelques micromètres à quelques dizaines de micromètres. Le pigment est mélangé à un liant pour permettre l'application sur un support – toile, bois, papier, métal, etc. Il est « *pratiquement insoluble dans les milieux de suspension usuels, utilisé en raison de certaines de ses caractéristiques, de son pouvoir colorant ou de son pouvoir opacifiant élevé* » [norme française, citée par Béguin 1984].

La stratigraphie d'une peinture

La composition d'une peinture est complexe, puisqu'elle est constituée de plusieurs couches, chacune jouant un rôle important d'un point de vue mécanique ou esthétique. La stratigraphie et l'épaisseur relative des couches représentées dans la Figure I-2 sont données à titre d'exemple et sont soumises à des variations selon les artistes et les œuvres.

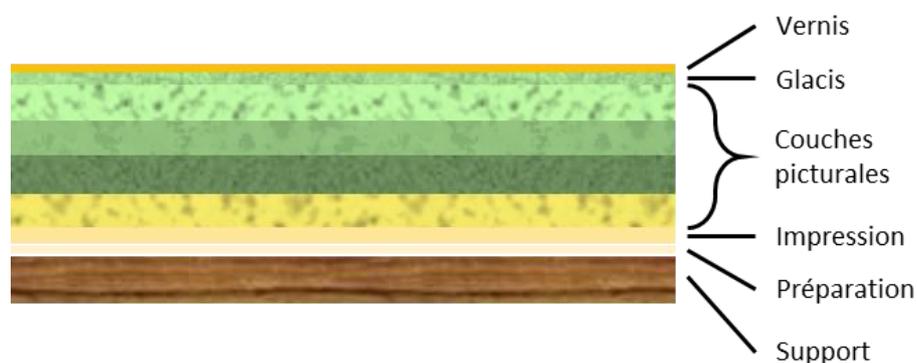


Figure I-2 : Stratigraphie d'une peinture.

Le **support** représente en peinture la matière sur laquelle les différentes couches sont appliquées. Depuis le Moyen-Âge, le support en peinture de chevalet est constitué d'un ou plusieurs panneaux de bois, généralement du hêtre, du peuplier, du noyer ou du chêne. Cependant vers la fin du XV^e siècle, la toile remplace peu à peu le bois, ayant l'avantage d'être plus facile à transporter. Elle est alors tendue sur des cadres en bois.

La **préparation** est composée de l'ensemble des couches que l'on peut trouver entre le support et les couches picturales. Les couches de préparation, dont l'épaisseur peut aller jusqu'à quelques centaines de micromètres, ont pour rôle d'assurer à la couche picturale une adhésion correcte au support et de permettre au peintre de choisir l'aspect de la surface sur laquelle il va peindre. La préparation joue également un rôle dans la porosité de la surface de travail : différentes porosités donneront des temps de séchage et des rendus esthétiques variés [Garcia 1990].

Il peut arriver ensuite de rencontrer une ou plusieurs couches de couleur assez fines, allant jusqu'à quelques dizaines de micromètres, entre la préparation et la couche picturale. Il s'agit de l'**impression**, utilisée à des fins esthétiques, servant de base colorée au peintre, sur laquelle il pourra s'appuyer pour donner des effets à ses couleurs. Elle sert également à renforcer la couche de préparation qui pourrait se retrouver fragilisée par l'application de pigments [Garcia 1990].

La **couche picturale** se compose de toutes les couches comprises entre la couche d'impression et le vernis. Il s'agit de couches dans lesquelles les particules colorées de pigment sont dispersées dans un liant. Plusieurs couches picturales peuvent se superposer sur un tableau, d'épaisseurs variées – entre quelques micromètres et quelques dizaines de micromètres –, en fonction du rendu voulu par le peintre, ou des éventuelles corrections qu'il a voulu apporter à son tableau.

Par-dessus les couches picturales peut parfois se trouver un **glacis**. Il s'agit d'une couche translucide, d'une dizaine de micromètres en moyenne, permettant d'améliorer les effets de profondeur et le rendu des couleurs d'une couche picturale. Le glacis est constitué d'un liant dans lequel des grains de pigment sont mélangés à faible concentration, n'intervenant alors plus que comme filtres colorés. Il est appliqué par-dessus les couches picturales, sèches ou parfois en cours de séchage, en superposant de fines couches avec une quantité croissante de liant, afin qu'une partie accroche correctement la couche inférieure [Béguin 1984; Garcia 1990; Petit et al. 2005].

La dernière couche que l'on peut rencontrer en peinture est celle du **vernis** : fine couche transparente à base de résine et déposée en dernier sur le tableau, elle joue un double rôle protecteur et optique. En effet, le vernis permet à la fois d'intensifier les couleurs, d'augmenter leur saturation et leur brillance, et de protéger les couches inférieures des éventuelles attaques dues à l'environnement de l'œuvre : humidité, lumière, taches, frottements, etc [De la Rie 1987; Garcia 1990]. Plusieurs couches de vernis ont pu être ajoutées lors des différentes restaurations que l'œuvre a subies au cours de sa vie.

I.B. L'huile siccatrice

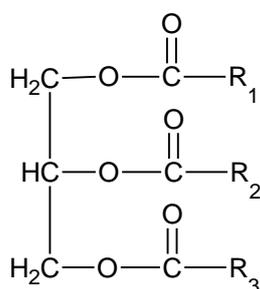
Dans la technique de la peinture à l'huile, le liant dans lequel le pigment est dispersé est une huile végétale. Les plus utilisées sont l'huile de lin, l'huile de noix et l'huile de pavot [Béguin 1984; Mills et White 1994]. Ce sont des huiles siccatives, c'est-à-dire qu'elles accélèrent le processus de séchage du film pictural.

L'huile de lin est le liant le plus utilisé dans la peinture à l'huile [Béguin 1984]. Turquet de Mayerne la conseille vivement : « *La meilleure est l'huile de lin laquelle si en la peinture devient jaune en mettant le tableau au soleil, les couleurs se vont toujours esclaircissant* » [De Mayerne 1620].

Elle est extraite des graines du lin, qui est cultivé depuis plus de quatre mille ans en Assyrie et en Egypte. Historiquement, les graines de lin sont séchées et légèrement grillées, puis compressées à l'aide de meules, afin d'en extraire l'huile [De Langlais 1959]. Nous ne considérerons dans ce travail que l'huile de lin, aussi les autres huiles ne seront pas détaillées ici.

I.B.1. Composition des huiles siccatives

L'huile est un mélange d'acides gras libres et de triesters d'acides gras du glycérol, de formule générale :



Avec R₁, R₂ et R₃ des chaînes carbonées d'acides gras, pouvant être identiques ou non. Ces acides gras sont des monoacides aliphatiques, saturés, mono-insaturés ou poly-insaturés [Petit et al. 2005]. Les principaux acides constituant les huiles siccatives sont reportés dans le Tableau I-1 [Béguin 1984; Petit et al. 2005; Mills et White 1994].

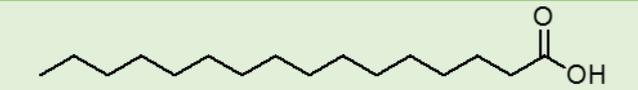
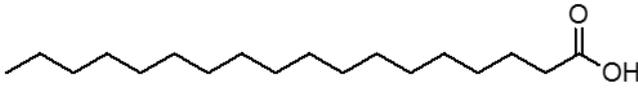
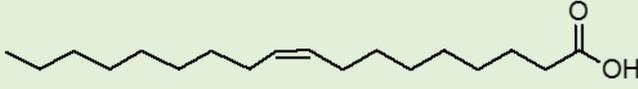
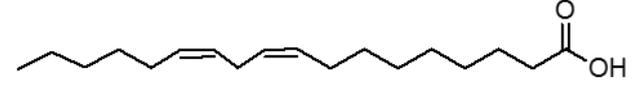
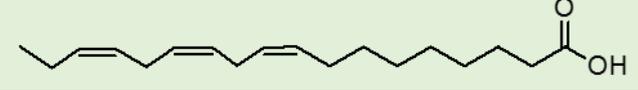
Nom de l'acide	Formule	Nomenclature	Proportion dans l'huile de lin (%)
Palmitique		C16:0	6-7
Stéarique		C18:0	3-6
Oléique		C18:1	14-24
Linoléique		C18:2	14-19
Linoléique		C18:3	48-60

Tableau I-1 : Principaux acides gras présents dans les huiles siccatives.

La nomenclature des acides gras précise le nombre de carbones de la chaîne (par exemple 18 carbones pour l'acide oléique), ainsi que le nombre d'insaturations : il y en a une dans l'acide oléique, située sur le carbone C9. Les propriétés physico-chimiques des huiles dépendent des acides gras composant les triglycérides et de leurs proportions : les insaturations sont responsables entre autres de l'abaissement du point de fusion des huiles, et, plus important, de leurs propriétés siccatives et de leur fort potentiel d'oxydation [Petit et al. 2005; Mills et White 1994].

I.B.2. Séchage des huiles

I.B.2.1. Séchage des couches picturales

L'huile de lin est la plus siccative des huiles employées dans la peinture à l'huile. Lors de son séchage, l'huile ne s'évapore pas, mais absorbe au contraire l'oxygène ambiant, entraînant ainsi son durcissement et une augmentation de sa masse. Le séchage s'effectue à partir de la couche supérieure en contact avec l'air ambiant, formant une fine peau qui ralentit le processus de séchage des couches inférieures [Doerner 1949; De Langlais 1959]. A la fin de cette étape, un film transparent et élastique est obtenu. Le temps de séchage peut varier en fonction des pigments utilisés dans le mélange : par exemple le vermillon a un effet inhibiteur sur le séchage, alors que le vert-de-gris améliore la siccativité [Doerner 1949; Perego 2005]. D'autres espèces sont parfois ajoutées pour accélérer le séchage, comme des sels de manganèse, de cobalt ou de plomb dilués dans de l'essence de térébenthine. Ces siccatifs augmentent la vitesse de polymérisation des acides gras de l'huile [Doerner 1949].

Le séchage entraîne un jaunissement de la couche picturale lorsqu'il se déroule dans un environnement sombre, à cause de l'oxydation de l'huile, menant à une dégradation de l'apparence de la peinture. Cependant, l'exposition à la lumière d'une œuvre en cours de séchage est une technique utilisée depuis des siècles, qui permettrait de prévenir ce jaunissement [Doerner 1949; De Langlais 1959; Mallegol et al. 2001].

La teneur importante en linoléine confère à l'huile de lin une plus grande résistance une fois séchée, constituant ainsi une protection contre les éventuelles agressions extérieures [Doerner 1949; De Langlais 1959].

I.B.2.2. Mécanisme de séchage des huiles : autoxydation

Les propriétés de séchage des huiles sont fortement dépendantes de la teneur en acides gras polyinsaturés qui constituent les triglycérides. En théorie, une huile est siccative si elle contient au minimum 66 % d'acide linoléique. Dans les faits, les triglycérides sont plutôt composés à la fois d'acide linoléique et d'acide linolénique.

Le séchage est également influencé par des facteurs extérieurs, comme la lumière, la présence d'ions métalliques ou la quantité d'oxygène présent dans l'environnement de la peinture.

Le mécanisme de séchage des huiles a beaucoup été étudié. Différentes spectroscopies, dont la spectroscopie infrarouge, ont été utilisées afin de caractériser les différents produits formés au cours du processus [Frankel 1980; Meilunas et al. 1990; Ioakimoglou et al. 1999; Van der Weerd 2002].

L'étape d'initiation du mécanisme d'autoxydation consiste en la formation de radicaux libres, par la perte d'un atome hydrogène en position α des doubles liaisons ou entre deux insaturations. Cette étape n'est pas favorable énergétiquement, et n'a lieu que si le radical formé peut être par la suite stabilisé par résonance. La stabilité des radicaux est d'autant plus importante que les doubles liaisons *cis* de l'acide de départ se transforment en liaisons *trans* (Figure I-3) [Wexler 1964; Porter et al. 1981; Meilunas et al. 1990; Mills et White 1994; Ioakimoglou et al. 1999; Van der Weerd 2002].

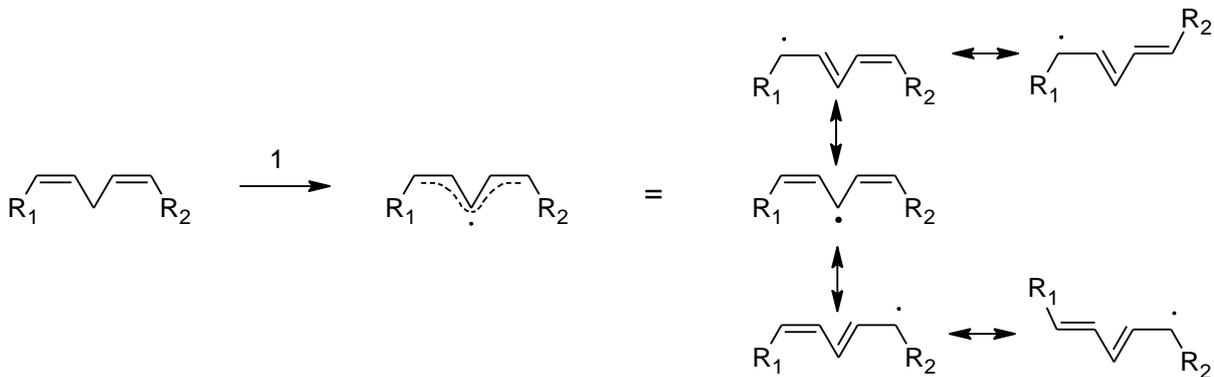


Figure I-3 : Etape d'initiation du mécanisme d'oxydation des huiles – formation de radicaux libres.

Le radical résultant de la première étape est alors piégé par des antioxydants présents dans l'huile, comme le tocophérol. Ce piégeage freine en réalité le processus de séchage, mais est indispensable pour la suite, car il permet de désactiver ces antioxydants et de démarrer correctement le mécanisme de séchage [Wexler 1964; Van der Weerd 2002].

Les deux étapes suivantes sont les étapes de propagation. L'étape 2 a lieu en présence d'oxygène, et mène à la formation de radicaux peroxydes ($\text{ROO}\cdot$). Ensuite, l'ajout d'un atome d'hydrogène permet la formation d'hydroperoxydes à l'étape 3 (Figure I-4) [Wexler 1964; Frankel 1980; Porter et al. 1981; Meilunas et al. 1990; Mills et White 1994; Ioakimoglou et al. 1999; Mallégol et al. 2000b; Van der Weerd 2002].

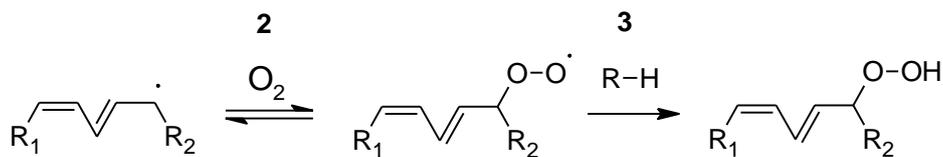


Figure I-4 : Etapes de formation de radical peroxyde (étape 2) et d'hydroperoxyde (étape 3).

Dès lors, les hydroperoxydes peuvent se décomposer de différentes manières, pour former les produits de dégradation des huiles, qui peuvent être volatils ou non (Figure I-5). Leur oxydation à l'étape 4 de la Figure I-5 permet la formation d'acides carboxyliques [Mallégol et al. 2000b]. Ils peuvent également se transformer dans un premier temps en radicaux alkoxyde $\text{RO}\cdot$ (Etape 5, Figure I-5), pour ensuite donner différents types de composés, *via* les étapes 6 à 10 (Figure I-5) [Frankel 1980; Meilunas et al. 1990; Mills et White 1994; Ioakimoglou et al. 1999; Van der Weerd 2002].

L'étape 10 (Figure I-5), faisant réagir ensemble deux radicaux, est une étape de terminaison du mécanisme [Mills et White 1994; Van der Weerd 2002].

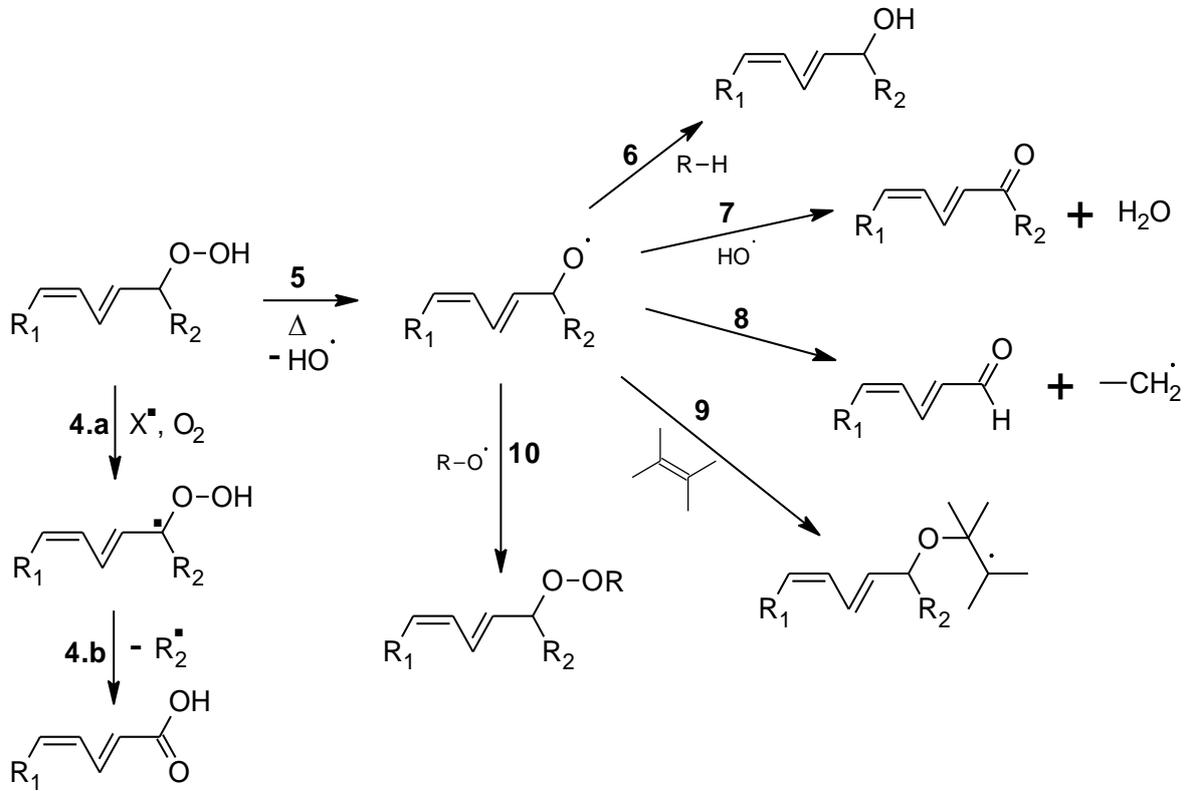


Figure I-5 : Réactions de dégradation des hydroperoxydes, menant à la formation des produits de dégradation des huiles.

Les cétones résultant de l'étape 7 peuvent ensuite mener à la formation de peresters – étape 11 – d'acides carboxyliques – étape 12 –, ou de lactones – étape 13 (Figure I-6) [Mallégo et al. 2000a].

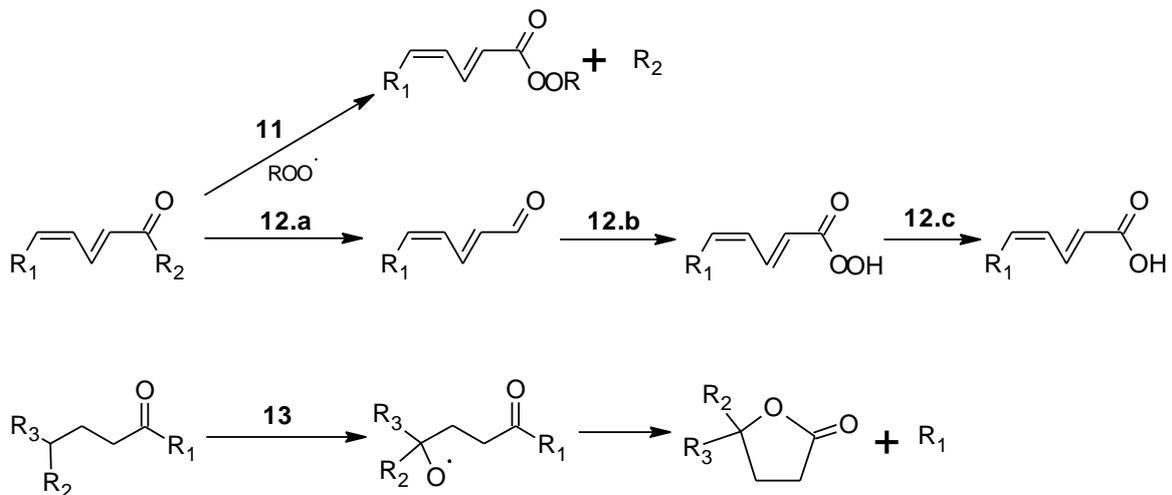


Figure I-6 : Réactions de décomposition des cétones.

Une cyclisation radicalaire peut se produire s'il y a une double liaison isolée – donc non conjuguée – dans un radical peroxyde, menant à la formation d'un radical endoperoxyde (Figure I-7) [Porter et al. 1981; Meilunas et al. 1990].

Ce radical endoperoxyde est à l'origine de la formation de peroxydes cycliques et d'alcools époxy, qui par oxydation donnent eux aussi des acides carboxyliques, des aldéhydes, des cétones et également des esters [Porter et al. 1981; Meilunas et al. 1990].

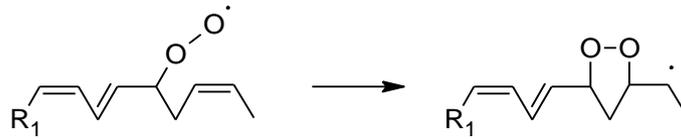


Figure I-7 : Cyclisation d'un radical peroxyde.

Par couplage carbone-carbone, deux radicaux libres peuvent mener à la formation de molécules de masse moléculaire plus importante qui pourront à leur tour intervenir dans le mécanisme (Figure I-8) [Meilunas et al. 1990].

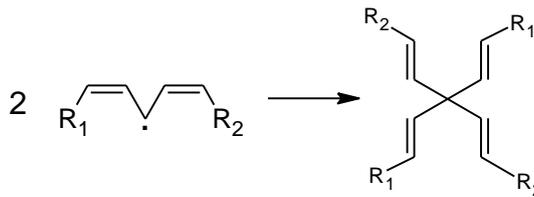


Figure I-8 : Couplage carbone-carbone de deux radicaux libres.

La formation de radicaux libres ou d'hydroperoxydes peut être catalysée par un ion métallique présent dans l'huile – même sous forme de traces – ou venant du pigment, selon les réactions de la Figure I-9 qui représentent alors l'étape d'initiation du processus [Wexler 1964; Mallégo et al. 2000b; Van Den Berg 2002].

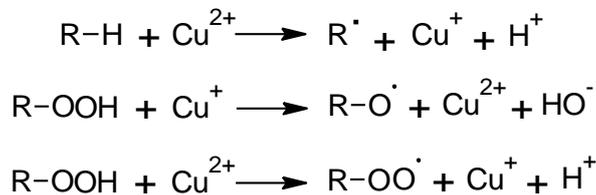


Figure I-9 : Initiation du mécanisme d'oxydation des huiles, faisant intervenir un catalyseur métallique (ici représenté par le cuivre).

Le mécanisme présenté dans cette partie met en évidence la multitude de réactions ayant lieu dans les huiles au cours de leur séchage. De nombreuses nouvelles espèces sont ainsi formées, qui sont autant de composés susceptibles d'intervenir dans le phénomène de brunissement.

I.C.1. L'acétate de cuivre

I.C.1.1. Histoire

Le vert-de-gris est un pigment artificiel connu depuis l'Antiquité, puisqu'il est cité par Théophraste et Dioscoride, qui l'appellent « rouille de cuivre », par Pline l'Ancien qui le nomme « aerugo » et par Vitruve – « aeruca ». Tous ces termes désignaient à l'époque les produits de corrosion de cuivre dans les tons bleu-vert. L'appellation vert-de-gris fait désormais uniquement référence aux acétates de cuivre [Kühn 1970].

Le terme vert-de-gris apparaît au XIV^e siècle, et dériverait de « vert de Grèce », désignant ainsi l'origine géographique de la préparation du pigment. Il faut cependant noter qu'il était également fabriqué en Espagne, dans le sud de la France, notamment à Montpellier au XVII^e siècle, et aux Pays-Bas [Perego 2005; Harley 1970].

Ce pigment, déjà connu dans l'Antiquité, a été utilisé dans la peinture à partir du XIII^e siècle et jusqu'au XIX^e siècle, époque à laquelle on s'est aperçu de sa nature « très vénéneuse » [Petit et al. 2005]. De nouveaux pigments synthétiques ayant une meilleure stabilité ont également fait leur apparition, comme les verts de phtalocyanine de cuivre [Perego 2005]. Le vert-de-gris a connu son essor entre les XV^e et XVII^e siècles, époque à laquelle il était très employé en peinture de chevalet, au sein notamment des écoles italienne, française, flamande et germanique. Il était très apprécié pour ses qualités optiques : brillance, transparence, nuances de ton. Il était appliqué à la fois dans les couches picturales et en tant que glacis, seul ou bien en mélange avec d'autres pigments [Kühn 1970]. Il était également utilisé pour son effet siccatif sur les huiles [Harley 1970].

I.C.1.2. Préparation

Il existe diverses recettes de préparation du vert-de-gris. D'après des auteurs anciens comme Pline ou Théophraste, l'une d'entre elles consiste à recouvrir des lames de cuivre de marc de raisin : l'acide acétique formé pendant la fermentation du marc est responsable de la formation d'une croûte bleue à bleu-vert qui est alors grattée [Pernety 1757; Kühn 1970; Béguin 1984]. Au Moyen-Âge, on fixait des lames de cuivre en suspension dans une jarre contenant de l'acide acétique (du vinaigre), que l'on fermait hermétiquement avant de la placer dans du fumier. Après quelques semaines, une poudre bleue s'était formée sur les lames de cuivre et était récoltée en la grattant [Mérimée 1830] (Figure I-11). Cennini évoque sa préparation de la façon suivante : « *Il y a un vert que l'on nomme vert-de-gris, qui de lui-même est très vert. On le fait chimiquement avec du cuivre et du vinaigre* » [Cennini 1437].

Le produit obtenu était en réalité un mélange d'acétates de cuivre basiques et neutres. Il était alors purifié par dissolution dans de l'acide acétique, menant à l'obtention d'un acétate de cuivre neutre souvent appelé « verdet », vert-de-gris « cristallisé » ou « distillé », ou « verde eterno » [Kühn 1970; Merrifield 1849; Laurie 1910; Van Eikema Hommes 2002]. Mérimée le décrit comme « une combinaison d'acide acétique et d'oxide de cuivre » [Mérimée 1830].

On rencontre également des variantes de ces recettes, impliquant l'ajout de substances comme du miel, de l'urine, du sel ou de l'alun (Théophile, Petrus de Saint Audemar, cités par [Merrifield 1849; Perego 2005; Guineau 2005]).

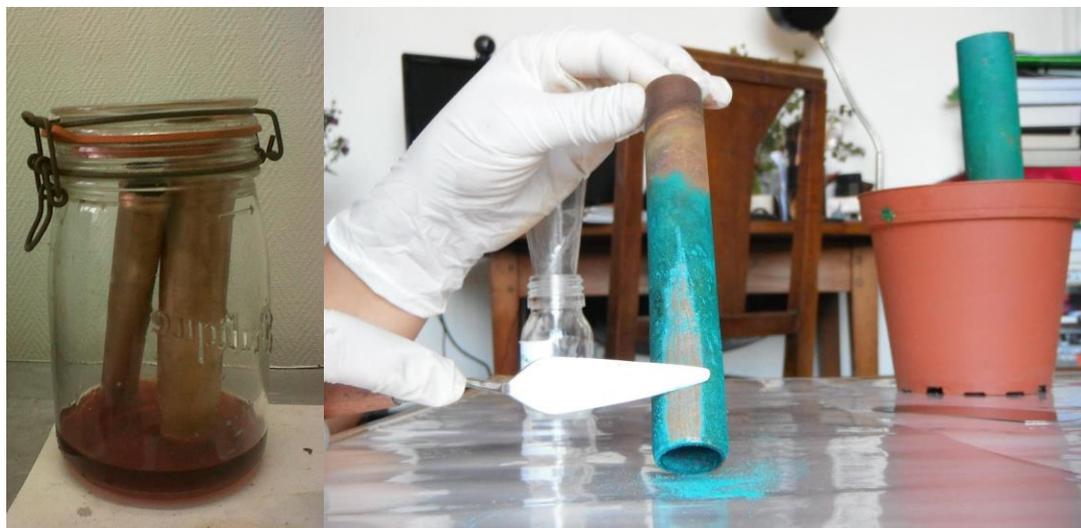
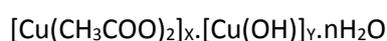


Figure I-11 : Préparation de l'acétate de cuivre : à gauche, des tubes de cuivre sont enfermés dans un pot contenant de l'acide acétique ; à droite, après quelques semaines pendant lesquelles le pot était enfoui dans du fumier de cheval, l'acétate de cuivre bleu-vert est récupéré à la surface des tubes de cuivre [Santoro 2013].

I.C.1.3. Composition

Comme évoqué précédemment, les acétates de cuivre se divisent en deux catégories : les acétates basiques et neutres. Dans tous les cas le cuivre est au degré d'oxydation (II).

Le vert-de-gris basique est généralement d'une teinte bleue à bleu-vert, et contient différents acétates de cuivre, ayant une formule chimique du type :



On trouve ainsi les acétates présentés dans le Tableau I-2. [Kühn 1970; Scott 2002; Eastaugh 2008]. Le vert-de-gris préparé selon les recettes décrites ci-dessus peut être composé d'un ou plusieurs de ces acétates, comme par exemple dans les mélanges suivants : (1) avec (2), ou (2) avec (4). L'acétate (3) est en revanche toujours seul, car instable en présence des autres [Perego 2005; Eastaugh 2008; Petit et al. 1995].

	Formule de l'acétate de cuivre basique	Couleur
1	$[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Bleu
2	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Bleu
3	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot [\text{Cu}(\text{OH})]_2$	Bleu
4	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot [\text{Cu}(\text{OH})]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Vert
5	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot [\text{Cu}(\text{OH})]_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Bleu-vert

Tableau I-2 : Les différents acétates de cuivre basiques.

Chapitre I

Le vert-de-gris neutre est obtenu après dissolution du vert-de-gris basique à chaud dans de l'acétic. Il s'agit du monohydrate :



Sa couleur est plutôt dans les tons bleu-vert [Kühn 1970; Perego 2005; Guineau 2005] (Figure I-12).



Figure I-12 : Acétate de cuivre neutre monohydrate.

L'acétate de cuivre neutre est plus stable que les basiques, notamment dans les liants comme l'huile siccative, étant moins sujet au changement chromatique du bleu-vert au vert [Harley 1970]. Cela explique son utilisation privilégiée et les suggestions des anciennes recettes de dissoudre le vert-de-gris dans du vinaigre [Perego 2005].

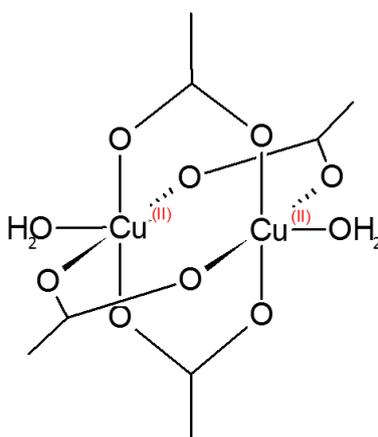


Figure I-13 : Structure de l'acétate de cuivre monohydrate.

La structure de l'acétate de cuivre neutre a été déterminée par Niekerk et Schoening en 1953, et affinée par de nombreux auteurs, comme Figgis, Kato ou plus récemment Cartechini [Van Niekerk et Schoening 1953; Figgis et Martin 1956; Kato et al. 1963; Cartechini et al. 2008]. Il s'agit d'un complexe bimétallique, dans lequel les deux atomes de cuivre sont pontés par quatre groupements acétate, avec deux molécules d'eau en position axiale (Figure I-13). D'après Harcourt, cette structure reste valable pour un complexe anhydre, puisqu'il fait partie d'une classe plus large de carboxylates de cuivre de formule générale $\text{Cu}_2(\text{RCOO})_4\text{L}_n$ – avec

L un ligand différent des ligands carboxylates et $n = 0$ ou 2 – ayant tous la même structure [Harcourt et al. 1986].

I.C.2. Le Résinate de cuivre

I.C.2.1. Histoire

L'aspect transparent du résinate de cuivre en a fait le pigment idéal pour la réalisation de glacis verts.

Il est cependant difficile d'établir la période à laquelle le résinate de cuivre a été utilisé pour la première fois. Certains auteurs, comme Laurie, attestent de sa présence dans des manuscrits enluminés entre les VIII^e et XV^e siècles, en se basant sur l'aspect brillant et transparent du pigment vert [Laurie 1914]. D'autre part, du résinate a été identifié sur des peintures italiennes et flamandes grâce à des observations au microscope et la détection de cuivre. Il pourrait s'agir en fait de vert-de-gris qui aurait réagi avec l'huile au sein de la couche picturale, au cours du temps, pour former des sels de cuivre d'acides gras, donnant à la peinture un aspect ressemblant à celui d'un glacis [Kühn 1970]. On peut donc identifier le résinate de cuivre à la fois comme le pigment préparé en mélangeant de l'acétate de cuivre avec une résine terpénique, et comme le résultat de la réaction du vert-de-gris avec le liant au sein d'une peinture sujette au vieillissement. Pour la suite de cette étude, nous considérerons uniquement le premier cas.

I.C.2.2. Préparation

De Mayerne est le premier à donner sa recette au XIV^e siècle, qui sera la plus citée : le résinate de cuivre est, d'après lui, préparé en mélangeant de l'acétate de cuivre avec une résine terpénique comme la térébenthine de Venise ou de la colophane dissoute dans de l'essence de térébenthine [Kühn 1970; De Mayerne 1620; Perego 2005]. Ce mélange a lieu à chaud, afin d'obtenir une substance visqueuse et transparente (Figure I-14). La température du mélange et le temps de réaction influent sur la nuance du vert ainsi synthétisé [Colombini et al. 2001; Perego 2005].

La colophane est en fait le résidu solide de la distillation de la térébenthine (résine) utilisée pour fabriquer l'essence de térébenthine. La térébenthine de Venise correspond à une colophane préparée à partir de résine de mélèze [De Langlais 1959].



Figure I-14 : Préparation du résinate de cuivre : à gauche, la colophane (en jaune), l'acétate de cuivre (en bleu-vert) et l'essence de térébenthine (dans la casserole) ; à droite, les trois ingrédients mélangés à chaud [Santoro 2013].

Pour Laurie, la transformation du vert-de-gris en résinate de cuivre est le seul moyen de le magnifier. En effet le vert-de-gris, qui est en temps normal « insignifiant », une fois mélangé à chaud à de la térébenthine de Venise ou à n'importe quelle autre résine de pin, « se dissout et forme peut-être le plus beau vert transparent artificiellement produit » [Laurie 1910].

D'un vert intense lors de sa préparation, le résinate de cuivre se présente sous la forme d'une substance visqueuse, plutôt difficile à manipuler à température ambiante.

I.C.2.3. Composition

Le résinate de cuivre est en réalité un mélange de sels de cuivre d'acides résiniques, le principal étant l'acide abiétique ($C_{19}H_{29}COOH$) (Figure I-15). Il s'agit du constituant majoritaire de la colophane [Kühn 1970; Perego 2005]. De ce fait, il arrive également de rencontrer le pigment sous l'appellation « abiétate de cuivre » [Guineau 2005]. Un large excès de résine libre est également présent dans le mélange [Perego 2005]. D'après Cartechini, qui a étudié le résinate de cuivre par spectroscopies XAS, FTIR et d'absorption UV-Visible, il possède la même structure que l'acétate de cuivre : il s'agit également d'un complexe de Cu^{II} binucléaire (Figure I-15) [Cartechini et al. 2008].

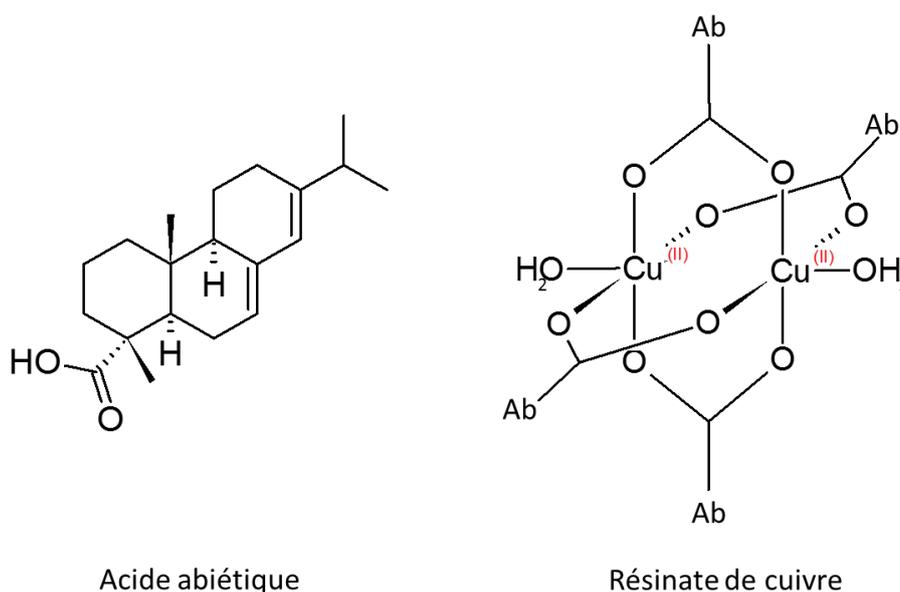


Figure I-15 : A gauche, acide abiétique. A droite, structure supposée du résinate de cuivre (Ab = ligand abiétate).

Le résinate de cuivre est de fait un composé complexe, possédant à la fois une partie organique, assez sensible à l'oxydation à cause de la colophane, et une partie inorganique. Le cuivre est, quant à lui, un puissant oxydant. Son emploi a cessé vers le XVIII^e siècle, à cause des dégradations chromatiques survenant lors de son vieillissement [Colombini et al. 2001], et qui sont l'objet du présent travail de thèse.

I.D. La couleur des complexes de coordination

Le phénomène qui nous intéresse dans cette thèse étant le changement de couleur s'opérant lors du vieillissement des couches picturales contenant les pigments verts à base de cuivre, il semble important d'expliquer l'origine de la couleur de ces pigments.

La couleur est le résultat de l'interaction lumière-matière, et plus précisément de l'excitation des électrons de la matière par la lumière. Cette excitation a lieu à la condition que l'énergie du rayonnement incident soit exactement égale à la différence d'énergie séparant deux états électroniques quantifiés dans le matériau. La relation de Planck-Einstein relie la différence d'énergie entre les orbitales impliquées et la longueur d'onde absorbée :

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda_{\text{abs}}} \quad [I-1]$$

Dans cette relation, h est la constante de Planck ($h \approx 6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s) et c est la vitesse de la lumière dans le vide – $c \approx 3,00 \cdot 10^8$ m.s⁻¹.

Lors de l'excitation des électrons, il y a absorption du rayonnement incident, à la longueur d'onde correspondant à l'énergie de ce rayonnement. Dans le cas de la lumière visible, le matériau retransmet la couleur complémentaire à celle absorbée [Fritsch et Rossman 1987]. Par exemple, un matériau absorbant dans le domaine du bleu – vers 480 nm – sera perçu jaune.

I.D.1. Les transitions d-d

Lors de l'absorption, les électrons de valence des atomes sont excités vers des niveaux vides d'une même couche atomique, mais d'énergie supérieure. Ces transitions électroniques ont lieu dans les ions de métaux de transition, qui sont des éléments dont la couche d est incomplète : dans le cas du Cu^{II}, la couche d contient 9 électrons et est notée d⁹.

La coloration des métaux de transition dépend essentiellement de deux facteurs : d'une part de la configuration électronique, c'est-à-dire le peuplement des orbitales d, qui résulte de la nature et du degré d'oxydation de l'ion métallique; d'autre part de la symétrie et de la nature de l'environnement chimique de l'ion [Fritsch et Rossman 1987; Jolivet 1995].

Une couche d est composée de cinq orbitales, que l'on dit dégénérées dans le cas d'un ion libre : elles ont la même énergie. Lorsque les ligands s'approchent de l'ion métallique pour former une liaison, les anions issus du ligand exercent sur les électrons de valence du cation métallique des répulsions. Celles-ci entraînent l'éclatement du champ cristallin, qui se traduit par la levée de dégénérescence des orbitales d (Figure I-16) [Nassau 1987; Jolivet 1995]. Les transitions d-d sont interdites de symétrie, en vertu de la règle de sélection $\Delta l = \pm 1$, dite règle de Laporte. Elles peuvent cependant avoir lieu à faible intensité dans des complexes octaédriques, car autorisées en raison du couplage des états électroniques avec les vibrations – couplage vibronique – ou en raison d'un abaissement de symétrie. C'est le cas pour l'acétate de cuivre, qui possède six ligands autour du cation métallique.

Chapitre I

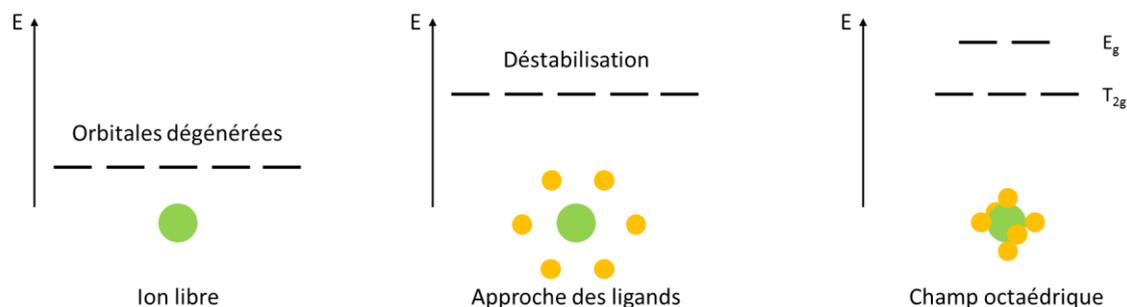


Figure I-16 : Diagramme d'énergie simplifié des orbitales d d'un ion de transition (l'ion de transition est représenté en vert, les ligands sont en orange).

Dans le cas de la symétrie octaédrique, les quatre ligands équatoriaux sont orientés entre les axes x et y . Les deux derniers ligands sont orientés le long de l'axe z . Les lobes des orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ sont dirigés selon les axes x , y et z , donc selon les liaisons métal-ligand. Ces orbitales sont ainsi déstabilisées par la présence des charges des ligands. D'autre part, les lobes des orbitales d_{xy} , d_{yz} et d_{xz} sont dirigés entre les ligands, ce qui rend ces orbitales moins déstabilisées (Figure I-17.A). De ce fait, la levée de dégénérescence entraîne l'élévation du niveau d'énergie des orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ par rapport à celui des trois autres orbitales [Fritsch et Rossman 1987; Jolivet 1995].

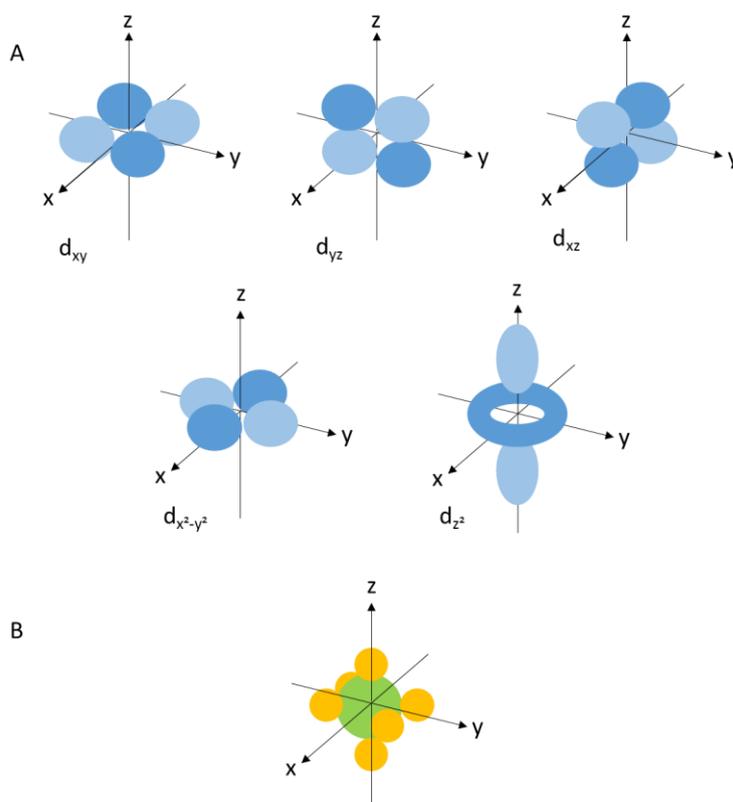


Figure I-17 : A) Représentation des orbitales d . B) Molécule en symétrie octaédrique, et son orientation dans un repère orthonormé. L'ion de transition est représenté en vert, les ligands sont en orange.

Dans le cas particulier des ions métalliques de configuration électronique d^9 en symétrie octaédrique, on observe un fort effet Jahn-Teller. Il s'agit d'une tendance du complexe à se déformer, menant à un

abaissement de la symétrie du complexe, afin de lever la dégénérescence de son état fondamental. Une élongation des liaisons selon l'axe z a lieu, entraînant une diminution de la déstabilisation de l'orbitale d_{z^2} . Le complexe passe alors de la symétrie octaédrique à celle d'un octaèdre étiré (Figure I-18).

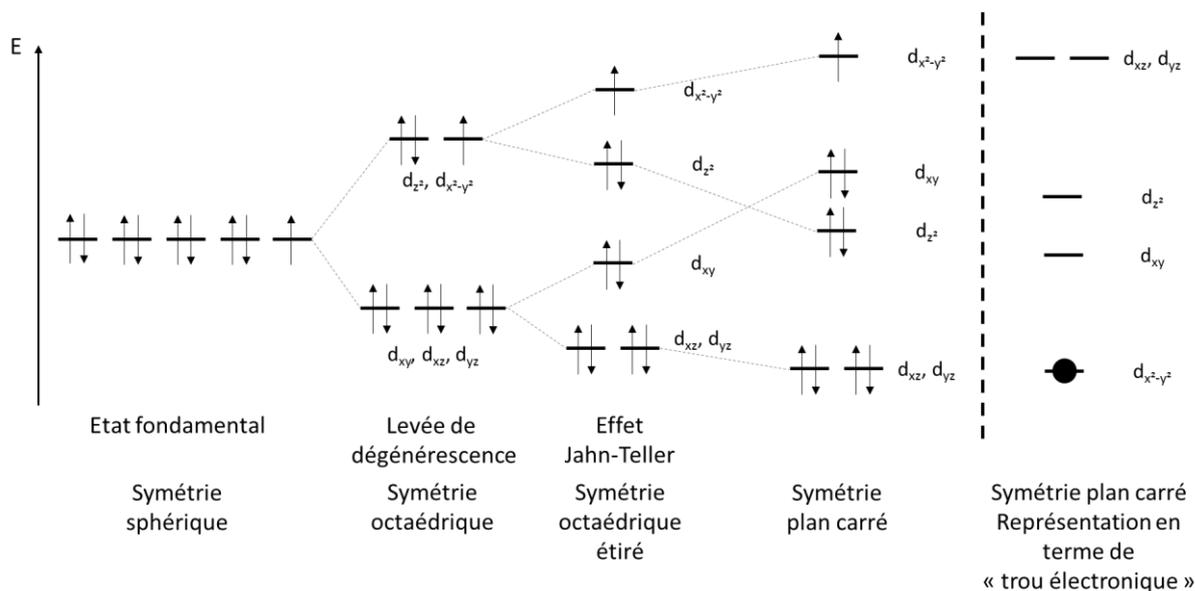


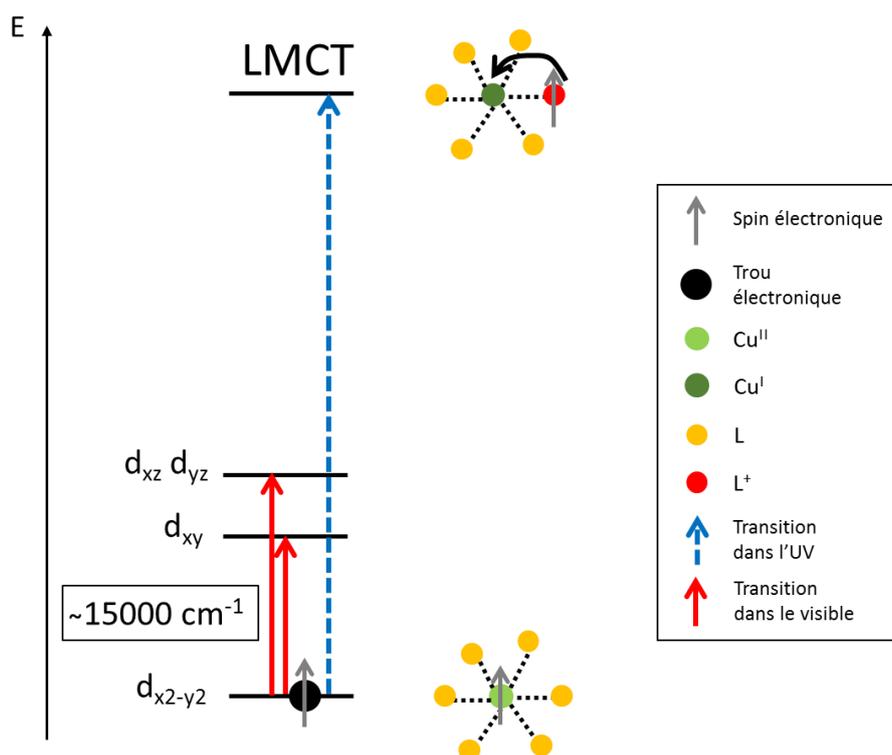
Figure I-18 : Diagramme orbitalaire du Cu^{II} . Les électrons sont représentés par des flèches, le trou électronique par un cercle plein.

La représentation des orbitales d remplies par 9 électrons étant quelque peu « chargée », nous faisons le choix pour la suite de simplifier les schémas en considérant une représentation équivalente, dans laquelle l'objet de l'étude est le trou électronique de l'orbitale $d_{x^2-y^2}$, et non plus un électron. Cela implique un inversement des positions relatives des orbitales, comme indiqué dans la partie droite de la Figure I-18.

I.D.2. Le transfert de charge

En plus des transitions d-d qui ont lieu entre les niveaux d au sein du cation, des transferts électroniques de plus grande amplitude peuvent avoir lieu. Lorsqu'il y a excitation d'un électron d'une orbitale pleine d'un ligand vers une orbitale vide du métal, ou bien, ce qui est équivalent, excitation du trou électronique du métal vers une orbitale pleine d'un ligand, on parle de transfert de charge ligand-métal – « Ligand-Metal Charge Transfer », LMCT. Il existe aussi des transferts de charge depuis le métal vers un ligand – MLCT – ou depuis un cation vers un autre cation – « Metal-to-Metal Charge Transfer », MMCT [Jolivet 1995]. La Figure I-19 représente la transition LMCT possible dans un complexe au cuivre dans le formalisme du trou électronique.

Les liaisons entre atomes sont formées lors de la construction des orbitales moléculaires – OM – résultant de la combinaison linéaire d'orbitales atomiques – OA. L'énergie des OA dépend en première approximation de l'électronégativité de l'atome, ce qui explique pourquoi l'énergie des OA de valence du cation est souvent plus forte que celle des OA des ligands. Ainsi les OM liantes, d'énergie plus basse, ont un caractère marqué d'orbitales de ligand. Au contraire, les OM antiliantes (notées *) ont plutôt un caractère d'orbitales de cation métallique [Jolivet 1995].



Les transferts de charge requièrent une énergie de photons généralement importante. Les bandes d'absorption correspondant à ces transitions se situent en effet dans le domaine des UV, même si elles peuvent avoir lieu dans le domaine visible lorsque l'écart énergétique entre l'HOMO et la LUMO – respectivement Highest Occupied Molecular Orbital et Lowest Unoccupied Molecular Orbital – est faible, ce qui est le cas de métaux à degré d'oxydation élevé, comme Cr^{VI} ou Mn^{VII} .

Dans ce cas, la coloration résultant de ces transferts de charge est très forte, car l'absorption est cent à mille fois plus permise que dans le cas de transitions d-d [Nassau 1987; Jolivet 1995].

I.D.3. La délocalisation électronique

Dans le cas des molécules organiques, la coloration est due à un système de liaisons π conjuguées – succession de liaisons simples et doubles alternées –, dans lesquelles les électrons sont assez faiblement liés aux atomes et le long desquelles ils peuvent se déplacer. Cette particularité assure la stabilité de la molécule. Les électrons π sont en fait distribués dans des OM délocalisées sur l'ensemble des atomes liés, et l'énergie nécessaire à leur excitation est plus faible que dans le cas d'OM localisées sur deux atomes. Les transitions qui sont de ce fait à l'origine de la couleur sont de type $\pi \rightarrow \pi^*$, suite à l'absorption d'un rayonnement dont l'énergie est située dans le domaine du visible [Nassau 1987; Jolivet 1995].

I.E. Le brunissement des verts au cuivre

I.E.1. Historique

Les verts au cuivre sont connus depuis longtemps pour leur instabilité et leur tendance à s'altérer et à brunir [Kühn 1970; Laurie 1910] (Figure I-20).



Figure I-20 : A) Pieta, ou déposition de croix, de Jean Fouquet (1420-1481), Eglise de Nouans-les-Fontaines ©C2RMF. Des verts au cuivre, utilisés pour le vêtement du vieillard portant le Christ (cadre rouge), se sont altérés. B) Exemple d'échantillon historique non altéré : la couche supérieure est restée verte. Prélèvement effectué sur la Vierge à l'Enfant entre Saint Jean-Baptiste et Sainte Madeleine, de Cosimo (v.1480), Musée des Beaux-Arts, Strasbourg. C) Exemple d'échantillon historique altéré : la couche supérieure est complètement brune. Prélèvement effectué sur le Saint Jean-Baptiste, de Paoluccio (1470-1473), Musée du Petit Palais, Avignon.

Selon Léonard de Vinci : « De tous les moyens qu'on emploie en Peinture pour obtenir le beau vert, il n'en est pas de plus dangereux et dont les effets soient plus funestes que le vert-de-gris. Dans la Peinture à l'huile il change et noircit plus vite que les autres couleurs ; il corrompt celles avec lesquelles il est mélangé, et fait chancier tous les endroits du tableau où il a passé ; il a l'avantage, comme toutes les autres couleurs, de conserver plus d'éclat par le procédé du glacis ; mais c'est une couleur qu'il faut proscrire de la palette »,

couleur « *dont l'éclat qui peut paroître séduisant ne dure que fort peu de temps* » [De Vinci, Traité de peinture Chapitre 119, cité par Mérimée 1830].

D'après Gettens et Stout, le vert-de-gris est le plus réactif et le plus instable de tous les pigments au cuivre [Gettens et Stout 1966]. De ce fait, il pouvait être conseillé de l'employer uniquement en glacis, et d'éviter au possible de le mélanger à d'autres pigments. De nombreux cas de mélanges existent cependant, mettant en évidence par exemple la présence simultanée de vert-de-gris avec du jaune de plomb et d'étain, du blanc de plomb ou de l'orpiment, afin d'obtenir différentes nuances de vert [Perego 2005].

I.E.1.1. Incompatibilité avec d'autres pigments

De Mayerne met en garde contre l'incompatibilité du vert-de-gris avec d'autres pigments : « *Le verd de gris (dont on se sert seulement pour glacer) est tellement ennemy des aultres couleurs qu'il les tue toutes, spécialement la cendre d'Azur* » [De Mayerne 1620]. L'incompatibilité du vert-de-gris avec le blanc de plomb est soulignée par Cennini : « *Garde-toi de jamais l'approcher du blanc, ce sont des ennemis mortels* » [Cennini 1437].

Pernety en a également remarqué l'effet néfaste : « *Si on veut en faire usage dans la Peinture à l'huile, il faut l'employer pur, ou tout au plus rompu avec les noirs. Il corrompt toutes les couleurs, et s'il y en avoit même très-peu dans l'impression des toiles à peindre, il gêteroit toutes les couleurs qu'on coucheroit dessus pour faire le tableau* » [Pernety 1757].

A la même époque, De Piles faisait les observations suivantes : la moindre particule de vert-de-gris, « *la peste de toutes les couleurs* », entrant en contact avec le tableau pouvait en compromettre l'intégralité. Il ajoutait par ailleurs qu'« *il faut bien prendre garde de ne pas se servir, pour les autres couleurs, de brosses ou de pinceaux avec lesquels on ait employé du verd-de-gris* » [De Piles 1766], rejoignant les recommandations de De Mayerne : « *Mesmes si on travaille avec un pinceau (quoy qu'il semble net) qui ait été nettoyé dans de l'huyle qui ait seulement touché au verdet, ou si les couleurs se mettent sur une palette où il y en ait eu, tout meurt. De sorte que qui veult travailler du verdet il fault qu'il ait pinceaux, palette et huile pour nettoyer à part* » [De Mayerne 1620].

I.E.1.2. Protection des couches contenant les verts au cuivre

Afin de protéger le pigment contre une éventuelle dissolution lors du nettoyage du tableau, Léonard de Vinci suggère l'application d'un vernis aussitôt que la couche picturale est sèche [De Vinci, Traité de peinture Chapitre 119, cité par Mérimée 1830] :

« *La couleur verte qui se fait de rouille de cuivre, quoiqu'elle soit broyée à l'huile, ne laisse pas de s'en aller en fumée et de perdre sa beauté, si incontinent après avoir été employée, on ne lui donne une couche de vernis [...].* »

L'utilisation d'un vernis protecteur est également conseillée par De Mayerne : « *Le Verdēt distillé [c'est-à-dire l'acétate de cuivre neutre] pour glacer ne meurt point – mais beaucoup moins quand on passe une légère couche de vernix par-dessus* » [De Mayerne 1620]. Pacheco (1649) et Lebrun (1635), cités par Mrs Merrifield, suggèrent eux aussi l'emploi d'un vernis pour la protection de glacis [Merrifield 1849].

I.E.1.3. Autres remarques

Certains auteurs ont suggéré des modifications dans l'élaboration du pigment afin d'optimiser sa durabilité, comme Watin, qui marque la différence pour un pigment préparé à Paris : « *on met trois livres de blanc sur le verd, attendu que l'air de cette capitale le noircit au lieu que pour la campagne on en met que deux livres de céruse, le grand air mangeant toujours le verd* » [Petit et al. 1995].

Au XVII^e siècle, la plupart des écrits recommande de ne plus utiliser l'acétate ou le résinate de cuivre, à cause de leur instabilité et leur incompatibilité avec d'autres pigments [Harley 1970].

Cependant il existe également de nombreux cas pour lesquels l'acétate et le résinate de cuivre ne subissent aucune altération et conservent leur teinte verte [Eastaugh 2008; Scott 2002], comme nous le verrons au Chapitre III.

D'après Woodhuysen-Keller, trois étapes permettent d'améliorer l'aspect de la couche verte [Woudhuysen-Keller 1995] :

- L'incorporation du pigment dans l'huile ou le vernis de manière adéquate, protégeant ainsi le pigment de l'air et de l'humidité.
- L'utilisation de la couleur des couches inférieures afin de parfaire le rendu du glacis.
- L'ajout d'un glacis ou d'une laque jaune par-dessus un glacis vert pour atténuer la vivacité de la teinte bleu-vert de l'acétate ou du résinate de cuivre.

I.E.2. Hypothèses d'explication du brunissement

Le brunissement de l'acétate et du résinate de cuivre étant un phénomène observé depuis des siècles, de nombreuses recherches ont été menées, dans l'optique d'en déterminer les causes et d'aboutir à un mécanisme chimique de dégradation.

Le système métal/ligand/liant considéré dans cette étude est complexe, puisque composés organique et inorganique sont étroitement liés, chacun pouvant intervenir dans le changement chromatique de façon isolée ou simultanée. En effet, le brunissement peut être dû à des modifications ayant lieu aussi bien au niveau de l'environnement proche du cuivre qu'à celui de la matrice organique, composée des molécules entourant le cuivre et de l'huile dans laquelle est dispersé le pigment.

Différentes hypothèses ont été proposées au cours des dernières décennies, privilégiant l'une ou l'autre des directions évoquées ci-dessus.

I.E.2.1. Influence de l'hydratation des complexes de cuivre

Le rôle de l'hydratation dans la coloration des acétates de cuivre a été évoqué précédemment (voir paragraphe I.C.1.3). Les acétates n'ont en effet pas tous la même couleur selon leur degré d'hydratation [Kühn 1993] (Figure I-21).

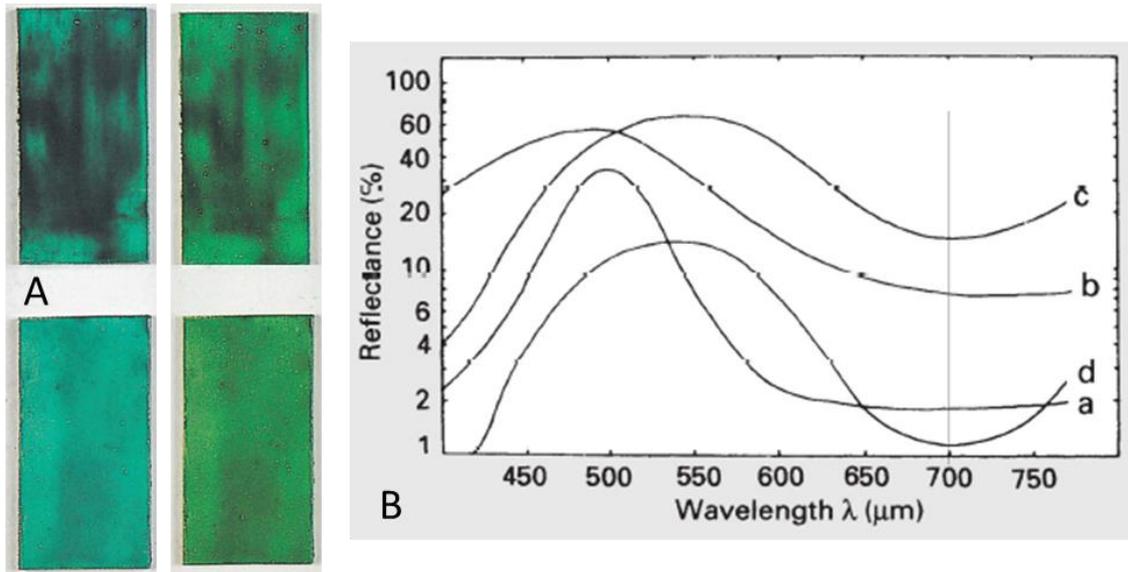


Figure I-21 : A. Echantillons de peinture, au 1^{er} jour (à gauche) et après 3 mois (à droite). En haut, vert-de-gris neutre ; en bas, vert-de-gris basique. B. Réflectance visible de vert-de-gris neutre (a), vert-de-gris basique (b), résinate de cuivre préparé selon la recette de De Mayerne (c) et résinate de cuivre commercial (d) [Kühn 1993].

En outre, la stabilité des acétates de cuivre est variable, puisque les acétates neutres sont plus stables que les basiques [Harley 1970; Van Eikema Hommes 2002]. C'est d'ailleurs pour cette raison qu'ils ont été préférés par les peintres, et que Woudhuysen et Woudhuysen-Keller suggèrent que l'utilisation d'acétate **non distillé, donc basique, pourrait être à l'origine de l'altération du résinate de cuivre** [Woudhuysen-Keller et Woudhuysen 1998].

De son côté, Bancroft a étudié les composés organiques de cuivre et a remarqué que leur couleur peut varier du brun au bleu en passant par le vert, selon l'hydratation du complexe considéré. Il ajoute que **si une déshydratation ou une substitution des ligands entourant le cuivre a lieu, modifiant le complexe de cuivre, alors on peut observer un changement de couleur** [Bancroft et Rogers 1932].

Le pH peut également être un facteur influençant le changement chromatique. Banik a travaillé sur l'altération des pigments au cuivre sur un support papier. Il a remarqué qu'un environnement acide accélère le processus de décomposition de la cellulose en présence de cuivre. Une complexation des ions Cu avec des groupements hydroxyles peut en outre avoir lieu [Banik 2002].

I.E.2.2. Altération de la matrice organique

Selon certains auteurs, le brunissement observé dans les couches picturales contenant des verts au cuivre serait dû à **l'altération du liant dans lequel le pigment est dispersé**.

Ioakimoglou et Boyatzis mettent en évidence l'augmentation de l'incorporation d'oxygène et de la quantité de peroxydes formés au cours du séchage de l'huile de lin en présence de pigments à base de cuivre. Cela mène à la formation principalement d'aldéhydes et de cétones [Ioakimoglou et al. 1999; Boyatzis et al. 2001]. Les auteurs caractérisent ainsi l'acétate et l'abiétate de cuivre comme de forts catalyseurs du processus d'oxydation des huiles : le séchage est considérablement accéléré en leur présence.

Le détail du mécanisme d'oxydation des huiles décrit précédemment montre de plus **la formation d'espèces contenant des systèmes de liaisons π conjuguées, qui sont responsables du jaunissement** que l'on peut remarquer lors du vieillissement des huiles. Le radical libre de départ (Figure I-3) mène à la formation d'une espèce possédant un système de doubles liaisons conjuguées, aboutissant après ajout de dioxygène à des produits de dégradation à l'origine du jaunissement des huiles (Figure I-22) [Boyatzis et al. 2001]. Les auteurs imaginent alors **qu'une huile dans laquelle est dispersé un pigment vert soit perçue brune à cause de ce jaunissement.**

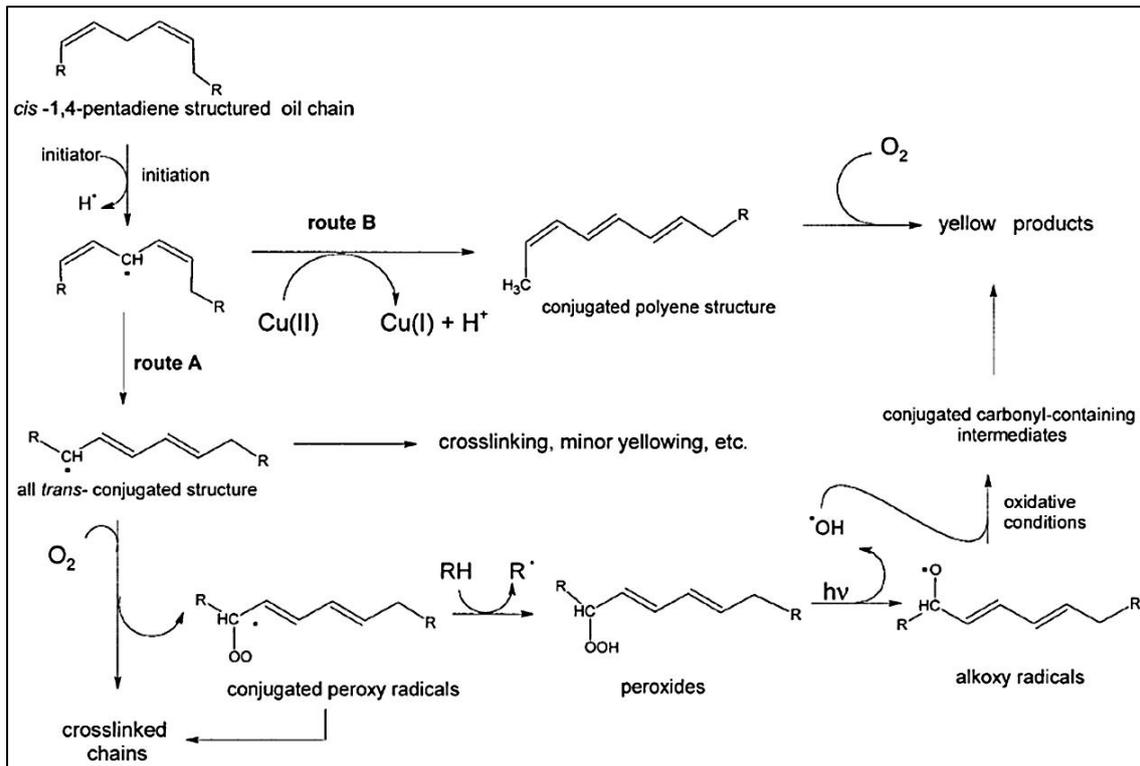


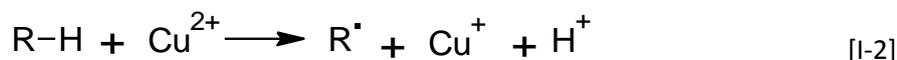
Figure I-22 : Mécanisme général du séchage des huiles [Boyatzis et al. 2001].

D'autres auteurs mentionnent le rôle de la matrice organique, mais en mettant en évidence un lien fort avec les complexes de cuivre, comme Goetghebeur et Kockaert, qui associent l'oxydation des composés organiques à une **réduction du Cu^{II} en Cu^I** , même s'ils ne peuvent prouver expérimentalement leur hypothèse [Goetghebeur et Kockaert 1980]. De son côté, Cartechini suppose une **forte interaction cuivre-matière organique, qui se traduirait par l'extraction de l'ion cuivre** – hypothèse expliquée ci-après dans la partie I.E.2.4 – ou l'oxydation de l'huile catalysée par le métal [Cartechini et al. 2008].

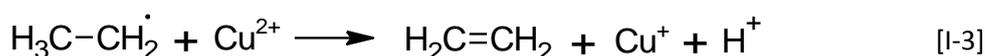
I.E.2.3. Modification du degré d'oxydation du cuivre

Le brunissement pourrait être dû à des changements s'opérant au sein même du complexe de cuivre, comme le suggèrent de nombreux auteurs. Pour certains, l'altération serait principalement due à une **modification du degré d'oxydation du cuivre** :

Le Cu^{II} intervient dans certaines étapes du mécanisme d'autoxydation des huiles, comme nous l'avons vu précédemment (voir I.B.2.2). Pour Van der Berg, il est indispensable à l'initiation du processus, menant à la formation de radicaux [Van Den Berg 2002]. On rappelle l'équation présentée à la Figure I-9 :



De son côté, Kochi fait participer le Cu^{II} à une réaction de terminaison, selon l'équation suivante [Kochi 1967] :



Le cuivre entre ainsi en compétition avec le dioxygène pour réagir avec le radical. Dans les deux cas (initiation ou terminaison), on assiste à **la réduction du Cu^{II} en Cu^I**. Cette réduction du Cu^{II} est également présente dans le mécanisme de séchage des huiles proposé par Boyatzis (Figure I-22) [Boyatzis et al. 2001] : **le lien entre matrice organique et complexe de cuivre est là encore au centre des théories proposées.**

En étudiant le cas de manuscrits enluminés dans lesquels des pigments verts au cuivre ont engendré l'altération du support papier, Banik atteste de la présence de cuivre à la fois aux degrés d'oxydation (I) et (II) dans un papier altéré [Banik 2002]. Il suppose que le Cu^I détecté s'est formé suite à la réduction du Cu^{II} présent dans les pigments d'origine.

Cependant, d'autres auteurs réfutent cette théorie du brunissement dû à un changement de degré d'oxydation du cuivre. Pour Altavilla, **aucune preuve n'a pu être fournie quant à la réduction du Cu^{II}** dans des échantillons contenant du résinate de cuivre, vieilliss aussi bien artificiellement que naturellement [Altavilla et Ciliberto 2006]. De même, Cartechini affirme en se basant sur des analyses XAS au synchrotron n'avoir observé en aucun cas la présence de Cu^I dans des échantillons altérés [Cartechini et al. 2008].

I.E.2.4. Modification des ligands

L'explication du changement chromatique par une substitution de ligand a été évoquée dès 1932 par Bancroft [Bancroft et Rogers 1932].

Pour Colombini, qui a étudié la dégradation du résinate de cuivre, elle s'opère par la destruction du complexe d'abiétate de cuivre [Colombini et al. 2001]. Colombini suggère que le chauffage lors de la préparation du pigment accélère le processus de dégradation qui continue pendant le séchage. Le **cuivre est alors entouré de nouveaux ligands qui pourraient être responsables de l'absorption de la lumière à une longueur d'onde différente, ce qui expliquerait le changement de couleur du complexe.** En revanche Colombini ne rejette pas complètement l'hypothèse de la dégradation de la matrice organique responsable du brunissement évoquée dans la partie I.E.2.2.

Même s'il conteste la théorie du changement de degré d'oxydation du cuivre au cours de l'altération, Cartechini soutient que **le complexe de cuivre est le principal acteur du brunissement** [Cartechini et al. 2008]. Pour lui, ce phénomène est dû à la **forte interaction entre le cuivre et la matrice organique, qui peut entraîner aussi bien l'extraction de l'ion cuivre que l'oxydation, catalysée par le métal, de la matrice organique, et ainsi engendrer des modifications de la structure de coordination du cuivre.**

L'hypothèse de l'extraction du cuivre du pigment par le liant est également proposée par Gunn [Gunn et al. 2002]. Elle met en avant la **compétitivité entre les ligands présents dans le pigment et ceux présents dans les huiles** et résines des couches supérieures. Gunn a détecté dans les couches brunes d'échantillons historiques un mélange de matière organique et de faibles quantités de cuivre. Il y aurait eu d'après elle diffusion du cuivre à partir de couches inférieures contenant de l'acétate ou du résinate de cuivre vers ces couches supérieures brunes. Les ions Cu^{II} ainsi libérés peuvent alors contribuer à des réactions d'oxydoréduction, entraînant la peroxydation d'acides carboxyliques insaturés (Figure I-23).

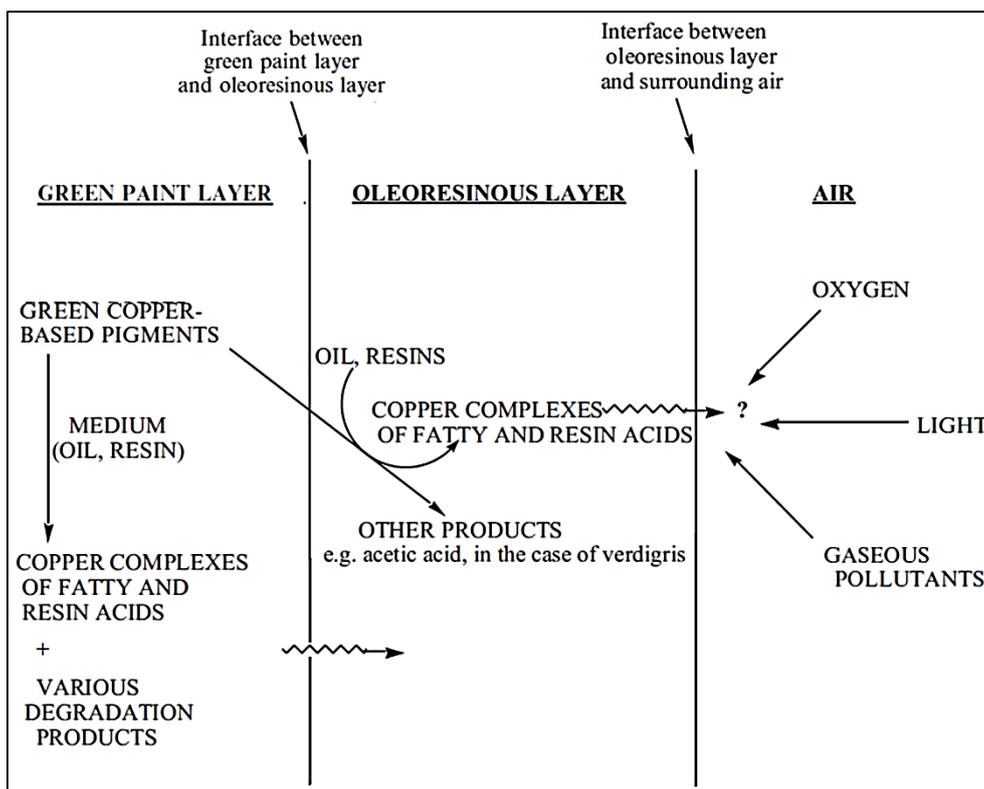


Figure I-23 : Représentation schématique des réactions pouvant avoir lieu dans les couches de peinture et de vernis [Gunn et al. 2002].

De leur côté, Svarkova et Kotulanova ont étudié la stabilité de plusieurs pigments à base de cuivre – acétate de cuivre, azurite et malachite – en présence de solutions de sels, comme des nitrates, des sulfates ou des chlorures. L'acétate de cuivre est le moins stable, car il se transforme complètement en d'autres phases. Cette transformation est accompagnée d'un changement de couleur, plus précisément un brunissement/noircissement lors de la formation de ténorite CuO suite à l'exposition à du dioxyde de carbone dissout dans l'eau [Švarcová et al. 2009; Kotulanová et al. 2009].

I.E.2.5. Rôle de la lumière

Même s'ils ne décrivent pas de mécanisme précis de l'altération des verts au cuivre, de nombreux auteurs s'accordent sur le fait que **la lumière joue un rôle prépondérant dans ce phénomène**. Kühn a remarqué lors de l'étude d'œuvres altérées contenant ces pigments que les **zones protégées par le cadre semblaient moins atteintes que les autres** [Kühn 1970]. Il complète son étude en 1993, suggérant que la cause de cette

décoloration serait la décomposition des glacis de résinate de cuivre sous l'influence des UV de la lumière [Kühn 1993]. L'hypothèse de la responsabilité de la lumière est également mentionnée par Braham [Braham et al. 1978] et Franceschi [Franceschi et al. 2011]. Cartechini [Cartechini et al. 2008], Kockaert [Kockaert 1979] parlent eux aussi de « réactions photocatalytiques », même s'ils ne donnent pas d'explications plus précises quant au mécanisme qui s'ensuit.

I.E.2.6. Point de départ de la thèse

Les travaux que nous avons menés s'inscrivent dans la continuité de précédentes recherches conduites au C2RMF par Santoro sur des échantillons préparés en laboratoire, constitués de mélanges pigment/huile [Santoro 2013]. Ces échantillons ont été soumis à différents types de vieillissement – thermique et à la lumière – afin d'accélérer le processus d'altération et d'étudier le changement de couleur et les modifications structurales qui l'accompagnent, à l'aide de techniques analytiques comme les spectroscopies FTIR et Raman, la GC/MS, les spectroscopies d'absorption UV-Visible, RPE et d'Absorption des Rayons X.

Santoro remarque tout d'abord que le brunissement ne se manifeste que dans le cas où le cuivre est mis en présence d'espèces contenant des doubles liaisons. Il est ainsi **indispensable que le pigment soit en présence d'un liant pour qu'il y ait changement chromatique**, ce que les auteurs cités précédemment sous-entendaient sans pour autant l'énoncer formellement. Elle remarque également que les mélanges réalisés avec de l'huile de lin cuite semblent moins réactifs que les mélanges pigment/huile de lin crue. Le nombre d'insaturations pourrait de ce fait jouer un rôle dans la stabilité des complexes de cuivre formés lors du mélange avec l'huile siccative.

Pour Santoro, **une première étape, indispensable mais non synonyme de brunissement, est la formation de complexes monométalliques – que nous appellerons « monomères » dans la suite de ce travail – lors du mélange du pigment avec l'huile**. Elle s'appuie pour cela sur les travaux de Gunn, qui soutient que les acides gras libres présents dans l'huile extraient le cuivre pour former de nouveaux complexes [Gunn et al. 2002], comme par exemple des monomères de Cu^{II} .

La **catalyse de l'oxydation des huiles par les pigments au cuivre**, que nous avons décrite dans le paragraphe I.B.2.2 (voir Figure I-9), est confirmée par Santoro, même si d'après elle le **jaunissement des huiles n'est pas une explication suffisante pour expliquer l'origine du brunissement**.

Le vieillissement des échantillons modèles ne semble **pas induire de changement de géométrie du complexe de cuivre**. Les analyses XAS mettent en évidence la présence d'un pic que Santoro attribue à du Cu^{I} , toutefois sans aucune certitude.

Cela la mène tout de même à suspecter la **formation avec le vieillissement de complexes monomériques de Cu^{I} et dimériques $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-Cu}^{\text{I}}$** . Elle explique la **réduction du Cu^{II} par des réactions ayant lieu entre le complexe de Cu^{II} et la matrice organique**.

Des **dimères à valence mixte $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{I}}$ pourraient également être formés, par photoréduction des complexes dimériques $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{II}}$** comme le suggère Yang [Yang et al. 2011]. Un transfert de charge LMCT entre un pont carboxylate et le Cu^{II} mènerait alors à la perte du pont et à la réduction du Cu^{II} en Cu^{I} , formant ainsi ces dimères à valence mixte. Cela étant, Santoro insiste sur l'aspect purement hypothétique de la formation de tels composés, à cause de la grande **difficulté à prouver leur présence**, notamment en RPE, qui ne détecte

que des espèces paramagnétiques – la configuration électronique du Cu^{I} étant d^{10} , il n'est pas paramagnétique ; seul le Cu^{II} , dont la configuration est d^9 est détectable avec cette technique.

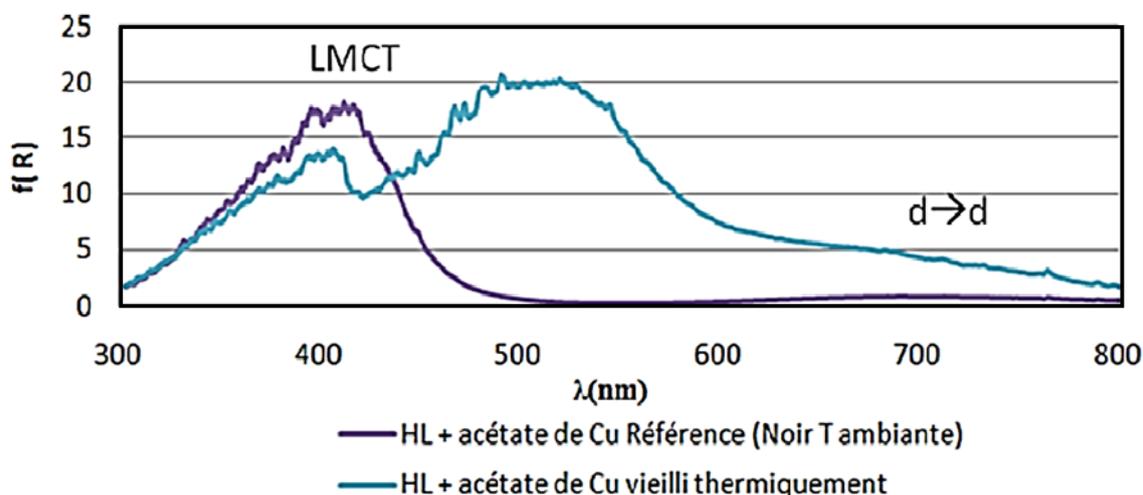


Figure I-24 : Spectre d'absorption UV-visible de l'acétate de cuivre dans l'huile de lin, vieilli naturellement et soumis à 21 jours de vieillissement thermique [Santoro 2013]. Le LMCT à 419 nm (23000 cm^{-1}) se décale vers 510 nm (19600 cm^{-1}). Le mélange AcHL de référence (non vieilli) est en violet, le mélange AcHL vieilli thermiquement est en bleu.

La **deuxième option** évoquée par Santoro est un **transfert de charge ligand-métal (O_2^{2-}) $\rightarrow\text{Cu}^{\text{II}}$ qui entraînerait un décalage vers 19600 cm^{-1} de la transition LMCT de 23000 cm^{-1} observée en absorption UV-Visible sur le mélange acétate de cuivre/huile de lin crue (Figure I-24) [Zarkout 2013; Santoro 2013]. Elle se base dans ce cas sur des travaux de Solomon sur le transport de l'oxygène dans le sang des mollusques par une métalloprotéine, l'hémocyanine [Solomon et al. 1994] : Solomon met en évidence un décalage du LMCT de 21000 vers 17000 cm^{-1} lorsque l'oxygène réagit avec les complexes dimériques $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ de l'hémocyanine.**

La proposition de Santoro consiste alors à supposer que **l'oxygène moléculaire de l'air diffuse dans la couche picturale contenant les pigments verts à base de cuivre, se complexant avec les espèces $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-(L)}_3\text{-Cu}^{\text{I}}$ par des ponts peroxydes, et menant à la réoxydation des Cu^{I} en Cu^{II} , pour donner des complexes du type $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-(L)}_3\text{(O}_2\text{)-Cu}^{\text{II}}$ (Figure I-25). Cela étant, il s'agit là encore seulement d'une hypothèse, car la **présence de ces espèces n'a pas pu être observée**, leur très fort couplage antiferromagnétique ne leur permettant pas d'être détectées par RPE à température ambiante.**

L'hypothèse de Santoro semble ainsi en accord avec celles d'autres auteurs, à propos notamment du jaunissement des huiles – même si elle insiste bien sur le fait que cet aspect seul n'explique en rien le brunissement – et du changement de degré d'oxydation du cuivre – qui se réduirait au cours du phénomène – le tout en considérant le rôle joué par la lumière. Mais elle va plus loin : en effet, elle suspecte la formation par photoréduction de complexes à valence mixte $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{I}}$ et de dimères $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-Cu}^{\text{I}}$, qui seraient ensuite réoxydés par action de l'oxygène moléculaire de l'air, pour former des complexes peroxy qui seraient responsables du brunissement.

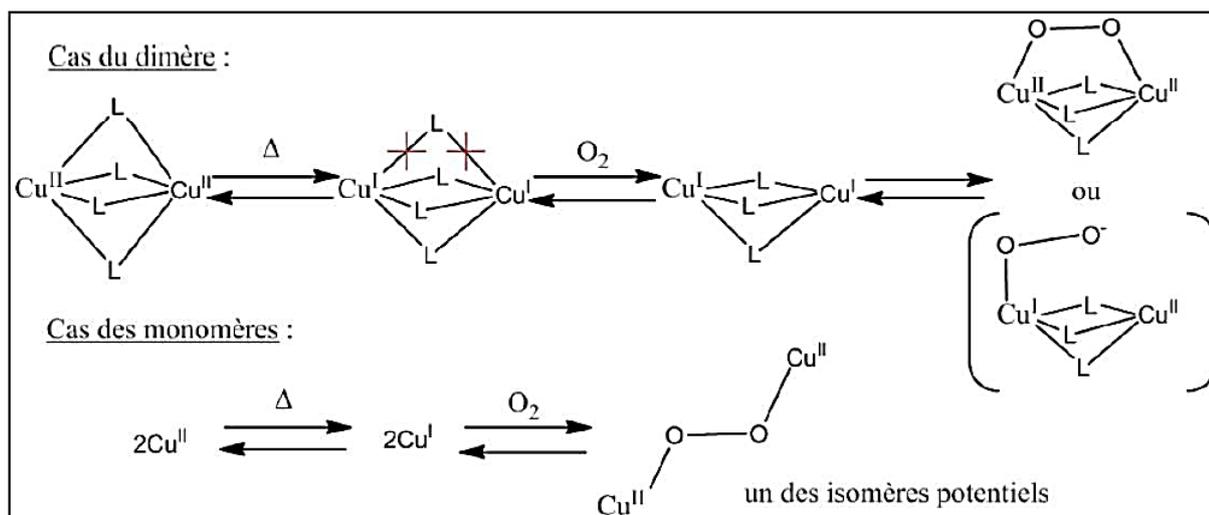


Figure I-25 : Réactions de complexation du dioxygène ; proposition de mécanisme faite par Santoro [Santoro 2013].

I.E.3. Bilan des hypothèses de la littérature

Le tableau de la page suivante (Tableau I-3) résume les différentes hypothèses évoquées dans cette partie. Ces hypothèses serviront de base à nos recherches, dont les résultats sont présentés dans les Chapitres III, IV et V suivants. Nous reprenons en effet les travaux de Santoro avec l'objectif de vérifier que les hypothèses issues des analyses qualitatives de Santoro sur échantillons modèles est également valable dans le cas d'échantillons « réels », prélevés sur des œuvres historiques.

Hypothèse	Auteurs	Utilisation de l'hypothèse par Santoro [Santoro 2013]
Incompatibilité avec d'autres pigments	[Cennini 1437; De Mayerne 1620; Pernety 1757; De Piles 1766]	Hypothèse réfutée, en se basant sur les rapports d'analyses sur des prélèvements d'œuvres historiques
- Facteurs environnementaux (air, humidité) - Rôle de la lumière	[Watin, cité par Petit et al. 1995; Woudhuysen-Keller 1995] [Kühn 1970; Braham et al. 1978; Kockaert 1979; Franceschi et al. 2011; Cartechini et al. 2008]	- Rôle initiateur de la lumière - Rôle de l' oxygène moléculaire de l'air
Rôle de l'hydratation des complexes (acétates de cuivre basiques moins stables qu'acétates neutres)	[Bancroft et Rogers 1932; Harley 1970; Kühn 1993; Woudhuysen-Keller et Woudhuysen 1998; Van Eikema Hommes 2002; Banik 2002]	/
Altération de la matrice organique (jaunissement)	[Ioakimoglou et al. 1999; Boyatzis et al. 2001]	- Confirmation de l'altération de la matrice organique qui se traduit par un jaunissement - Argument non valable pour expliquer le brunissement ➔ Présence conjointe des pigments au cuivre et de la matrice organique indispensable pour mener au brunissement
Changement du degré d'oxydation du cuivre : formation de Cu^I	[Kochi 1967; Goetghebeur et Kockaert 1980; Van Den Berg 2002; Banik 2002]	- Formation de complexes monomériques de Cu ^I , de dimères Cu ^I -Cu ^I et de complexes à valence mixte Cu ^{II} -Cu ^I
Changement de ligand dans le complexe de cuivre	[Bancroft et Rogers 1932; Colombini et al. 2001; Gunn et al. 2002; Cartechini et al. 2008]	- Modification de ligand au cours du mélange avec l'huile, sans pour autant mener au brunissement - Réoxydation du Cu ^I des complexes Cu ^I -Cu ^I , par action de l'oxygène, pour former des complexes peroxy Cu^{II}-L₃-(O₂)-Cu^{II} ➔ Remplacement d'un ligand carboxylate par un ligand peroxy

Tableau I-3 : Bilan des hypothèses de la littérature à propos des causes du phénomène de brunissement.

Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre que la peinture à l'huile consiste en réalité en un système microscopique, multicouche et complexe, de mélanges entre pigments – qui peuvent être nombreux – et liant organique. Aussi, le phénomène de brunissement rencontré en présence de pigments verts à base de cuivre est délicat à comprendre, puisque sa cause est aujourd'hui toujours inconnue, malgré de nombreuses recherches effectuées à ce sujet.

En dépit d'une certaine variété dans les hypothèses, une grande majorité des auteurs s'accorde sur un point : un lien fort existe entre les interactions qui ont lieu entre complexes de cuivre et matière organique, et le phénomène de brunissement.

L'étude de ce changement chromatique, touchant les peintures contenant de l'acétate et du résinate de cuivre, constitue l'objet de la présente thèse. Nous nous basons pour cela sur les études préliminaires dans le cadre de la thèse de Santoro, à l'aide d'analyses effectuées sur des mélanges pigment/huile synthétisés en laboratoire.

A notre tour, nous considérons ces hypothèses comme base de travail, avec la volonté de les confronter avec l'altération observée sur des échantillons « réels », c'est-à-dire prélevés dans des œuvres historiques, datant des XV^e-XVII^e siècles et conservées dans les collections des Musées de France.

Pour cela, une méthodologie, présentée au chapitre suivant, a été mise en place : grâce à l'utilisation de nombreuses techniques analytiques complémentaires, l'étude simultanée des deux types d'échantillons que sont les systèmes simplifiés pigment/liant et les prélèvements faits sur les œuvres historiques a pu être effectuée.

Chapitre II

Chapitre II - Méthodologie

L'étude du phénomène de brunissement étant complexe, le présent chapitre vise à introduire les différents aspects qui seront discutés dans les chapitres suivants. Une approche particulière a été adoptée dans ce projet afin de comprendre le mécanisme qui intervient dans l'altération des pigments verts à base de cuivre. Deux types d'échantillons sont ainsi étudiés par des techniques d'analyse variées et complémentaires : d'une part, des « échantillons historiques », systèmes hétérogènes multicouches, possédant au moins une couche à base de verts au cuivre, prélevés sur des œuvres datant des XV^e-XVII^e siècles et appartenant aux collections des Musées de France ; d'autre part, des « échantillons modèles », qui consistent en des systèmes simplifiés pigment/liant préparés au laboratoire et soumis à différents traitements visant à reproduire le phénomène de brunissement.

Nous allons dans un premier temps présenter le corpus d'œuvres historiques sur lequel se base notre travail, et les critères qui nous ont poussés à la sélection de ces œuvres parmi de nombreux tableaux contenant des pigments verts à base de cuivre. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous détaillerons la méthode de préparation des systèmes modèles, ainsi que les différents traitements qui leur ont été appliqués afin de générer un brunissement moins difficile à étudier que dans le cas d'échantillon historiques hétérogènes et de taille submillimétrique. Enfin, nous présenterons les techniques d'analyse utilisées dans ce projet, qui ont pu être pour certaines employées à la fois sur les échantillons modèles et historiques.

II.A. Echantillons historiques – Choix du corpus

II.A.1. Sélection des échantillons parmi la collection de coupes du C2RMF

La sélection du corpus s'est faite grâce à la base de données contenant les rapports d'analyse d'œuvres du laboratoire du C2RMF. Une recherche a été effectuée afin d'obtenir la liste parmi les collections des Musées de France de toutes les peintures sur bois ou sur toile, réalisées entre les XV^e et XVII^e siècles, faisant partie des Ecoles française, italienne, germanique, flamande et portugaise, et contenant des verts au cuivre, altérés ou non. Au total, soixante-deux œuvres ont été sélectionnées, représentant cent-six échantillons. Différentes informations ont été extraites des rapports d'analyse : artiste, époque, école, techniques utilisées, emplacement du prélèvement, stratigraphie des couches, état de conservation. Deux tableaux présentent en annexe le détail du corpus (voir Tableau A-6 et Tableau A-7).

Les échantillons historiques se présentent sous la forme de prélèvements de taille pluri-micrométrique à submillimétrique, contenus dans une résine d'enrobage qui permet leur manipulation, et polis afin d'accéder à la stratigraphie des couches qui les composent.

Certains échantillons ont été analysés au microscope électronique à balayage, et pour cela ont nécessité une métallisation au platine. Afin de pouvoir à nouveau les observer au microscope optique par la suite, ils ont dû être à nouveau polis, pour enlever la couche de métallisation. Cette opération peut entraîner la modification de l'allure de la coupe stratigraphique, dans le sens où quelques microns d'épaisseur sont éliminés de l'échantillon (voir Chapitre III).

II.A.2. Observations générales à propos du corpus

Parmi les œuvres de notre corpus, différentes techniques de peinture ont pu être mises en évidence, selon les écoles auxquelles appartenaient les peintres.

En France, le vert-de-gris était souvent appliqué par-dessus une couche d'impression au blanc de plomb (Figure II-1). Le résinate de cuivre, utilisé de façon préférentielle dans les glacis, était mélangé à d'autres pigments, comme le blanc de plomb, le jaune de plomb et d'étain ou le vermillon, afin d'obtenir différentes nuances.

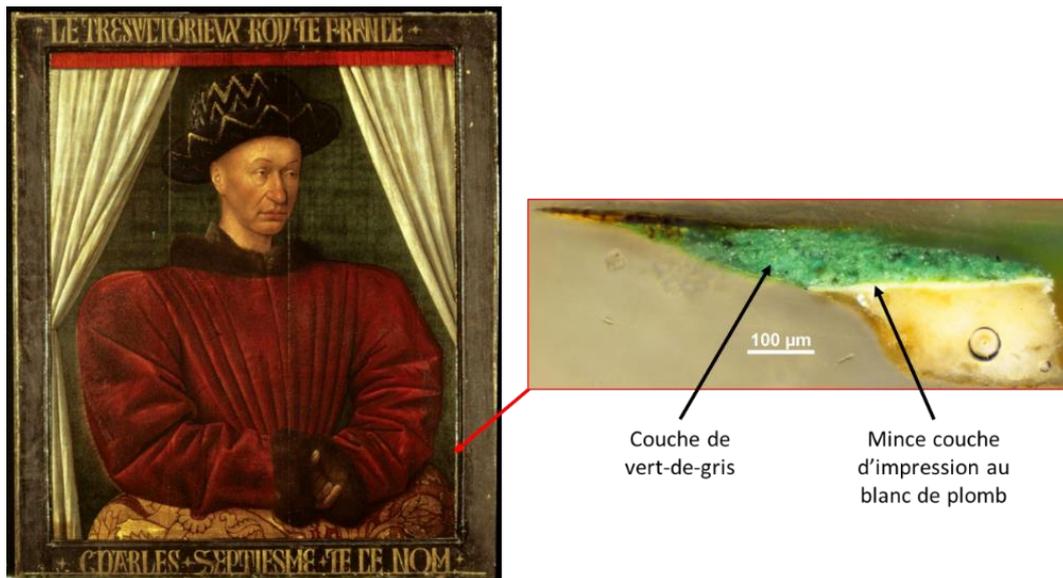


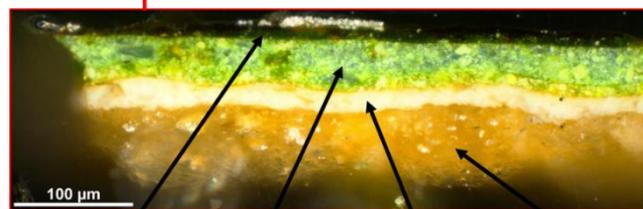
Figure II-1 : A gauche, exemple de peinture française : Portrait de Charles VII, de Jean Fouquet (1420-1481), Musée du Louvre, ©C2RMF. A droite, échantillon prélevé à l'emplacement indiqué par la flèche rouge.

Il est fréquent de retrouver dans les peintures de l'école italienne deux couches vertes par-dessus un *gesso* – du sulfate de calcium mélangé à de la colle –, parfois combiné avec une couche de blanc de plomb (Figure II-2). De la même façon qu'en France, le vert-de-gris était souvent mélangé avec du blanc de plomb, du jaune de plomb et d'étain, des terres ou des ocres.

L'habitude d'appliquer deux couches de vert sur une couche d'impression est également rencontrée dans le cas des peintures de l'école germanique : une couche picturale et un glacis se superposent au-dessus d'une impression au carbonate de calcium (Figure II-3). Toutefois les mélanges avec d'autres pigments sont moins fréquents que pour les autres écoles.

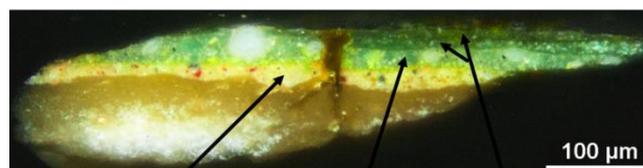
On observe une évolution dans la proportion d'œuvres altérées selon la période à laquelle elles ont été peintes. De fait, dans notre corpus, cette proportion est moins importante pour les œuvres datant de la fin du XVI^e et du XVII^e siècle que pour celles du XV^e siècle. Deux explications nous viennent alors : soit les peintres, à partir de la fin du XVI^e siècle, semblent avoir trouvé des parades permettant de préserver davantage les verts de leur palette. Ou bien ces observations sont biaisées par le nombre insuffisant d'œuvres du corpus, ne permettant pas de conclure de façon légitime.

Chapitre II



Couche de glacis de résinate de cuivre
Couche de verts au cuivre
Couche d'impression au blanc de plomb
Couche de gesso

Figure II-2 : En haut, exemple de peinture italienne : Vierge à l'Enfant entre Saint Jean-Baptiste et Sainte Madeleine, de Piero di Cosimo (v. 1480), Musée des Beaux-Arts de Strasbourg, ©C2RMF. En bas, échantillon prélevé à l'endroit indiqué par la flèche rouge.



Couche d'impression au blanc de plomb
Couche de verts au cuivre
Couches de glacis de verts au cuivre

Figure II-3 : En haut, exemple de peinture de l'école germanique : La discussion avec les rabbins, Retable de Saint Etienne, du Maître d'Uttenheim (1470), Musée Anne de Beaujeu, Moulins, ©C2RMF. En bas, un échantillon prélevé dans le vert des vêtements (localisation précise non indiquée dans le rapport d'analyse datant de 1983).

II.A.3. Particularités observées

L'étude de ce corpus a permis de détecter certaines particularités concernant l'altération des couches vertes :

II.A.3.1. L'œuvre d'un artiste peut contenir à la fois des peintures altérées et d'autres non altérées.

Plusieurs œuvres ont été réalisées par un même artiste, mais ont évolué différemment au cours du temps. Pour certaines les couches vertes se sont altérées, alors que d'autres sont restées dans un état de conservation correct. C'est le cas par exemple de Raphaël, qui a peint *La Sainte Famille*, dite « Grande Sainte Famille de François I^{er} » (1518), dans lequel ni le carrelage vert au sol, ni les teintures vertes à l'arrière-plan ne se sont altérés, alors que dans *La Madone de Lorette* (1509-1510), l'arrière-plan s'est altéré (Figure II-4).



Figure II-4 : A) Madone de Lorette, Raphaël (1509-1510), Musée Condé, Chantilly, ©C2RMF. Œuvre altérée : le fond contient des verts au cuivre qui ont bruni. B) Sainte Famille, dite « Grande Sainte Famille de François I^{er} », atelier de Raphaël (1518), Musée du Louvre, Paris, ©C2RMF. Œuvre non altérée : le vêtement vert de la femme à droite, les teintures du fond ainsi que le carrelage sont constitués de verts au cuivre non altérés.

II.A.3.2. Il peut y avoir coexistence de zones altérées et non altérées au sein d'une même œuvre.

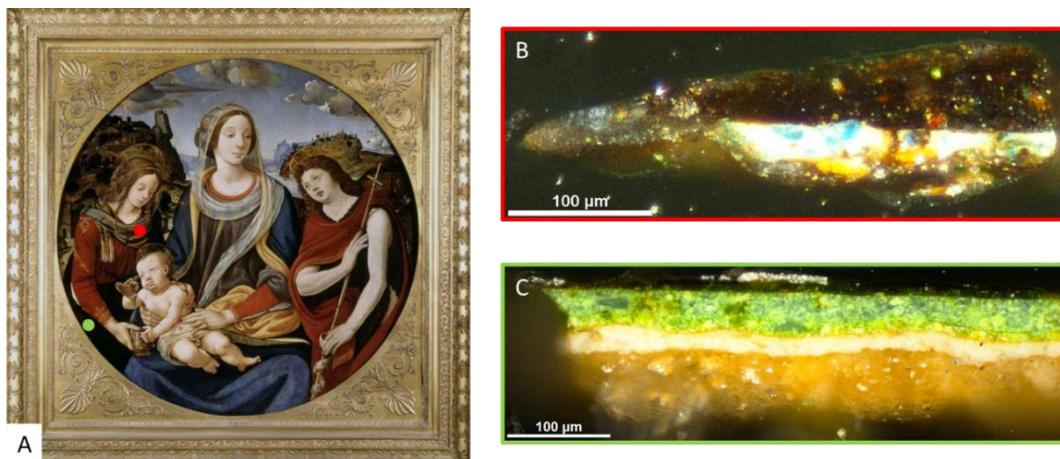


Figure II-5 : A) Vierge à l'Enfant entre Saint Jean Baptiste et Sainte Madeleine, Piero di Cosimo (v. 1480), Musée des Beaux-Arts, Strasbourg, ©C2RMF. B) Echantillon altéré (la couche supérieure est brunie) prélevé à l'emplacement indiqué sur le tableau par le point rouge. C) Echantillon non altéré prélevé à l'emplacement indiqué sur le tableau par le point vert.

Dans une même œuvre, il peut arriver que différents comportements soient relevés : les couches de vert au cuivre d'un échantillon ne sont pas altérées, tandis que sur une autre un changement chromatique est observé, comme pour la *Vierge à l'Enfant entre Saint Jean Baptiste et Sainte Madeleine*, de Piero di Cosimo (v. 1480) (Figure II-5).

II.A.3.3. Différents lieux de conservation sont possibles.

Il est possible de conserver les œuvres dans différents types de lieux : en effet, s'il est fréquent de rencontrer des peintures dans un musée, elles peuvent également être conservées dans des églises ou autres monuments, dans des collections privées, ou dans des réserves. Il est difficile d'identifier clairement le lieu de conservation d'une œuvre, car il peut changer au cours de son histoire sans qu'aucune trace écrite ne puisse être retrouvée. Cela reste toutefois un critère à prendre en compte, car les conditions de conservation ne sont pas les mêmes en fonction du lieu – humidité, température, exposition à la lumière... – et peuvent agir sur l'altération.

II.A.3.4. Une œuvre altérée peut posséder une copie contemporaine non altérée.

Il arrive pour certaines œuvres altérées que des copies contemporaines à l'original et non altérées soient accessibles, comme c'est le cas pour la *Sainte Anne* de Léonard de Vinci (1510), dont l'arbre à l'arrière-plan est complètement bruni (Figure II-6). La comparaison des prélèvements de l'original et de la copie peut alors se révéler très intéressante pour comprendre les différences d'évolution des couches contenant les verts au cuivre.

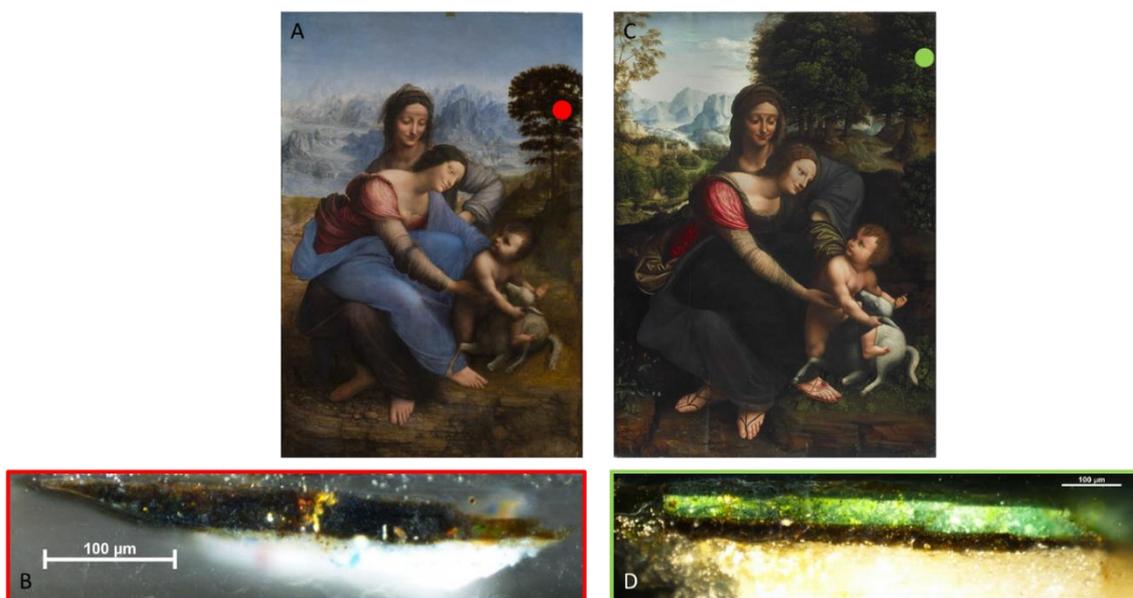


Figure II-6 : A) La Sainte Anne, Léonard de Vinci (1510), Musée du Louvre, Paris, ©C2RMF. B) Echantillon altéré (la couche supérieure est brunie), prélevé dans la Sainte Anne, à l'emplacement indiqué par le point rouge dans l'arbre. C) La Sainte Anne, Anonyme (XVI^e siècle), collection particulière, ©C2RMF. D) Echantillon non altéré, prélevé dans la copie de la Sainte Anne, à l'emplacement indiqué par le point vert dans l'arbre.

II.B. Echantillons modèles : préparation et vieillissement

II.B.1. Préparation des échantillons

Les échantillons modèles ont été préparés en mélangeant chaque pigment – acétate et résinate de cuivre – avec de l’huile de lin, crue et cuite. Quatre mélanges différents ont ainsi été réalisés, et sont résumés dans le Tableau II-1. L’acétate de cuivre est fourni par Strem Chemicals sous le nom d’acétate de cuivre anhydre, le résinate de cuivre par Kremer et les huiles de lin, crue et cuite, par Laverdure.

L’acétate de cuivre utilisé dans cette étude étant entamé depuis quelques années car déjà utilisé lors de précédents travaux [Santoro 2013], son caractère anhydre est discutable.

Composition du mélange	Acétate de cuivre + Huile de lin crue	Acétate de cuivre + Huile de lin cuite	Résinate de cuivre + Huile de lin crue	Résinate de cuivre + Huile de lin cuite
Abréviation	AcHL	AcHLC	ResHL	ResHLC
Concentration en pigment	2 % en masse 5 % en masse	2 % en masse 5 % en masse	1,1 % en masse	1,1 % en masse

Tableau II-1 : Description des mélanges pigment-liant.

La préparation des mélanges à base d’acétate de cuivre se fait à température ambiante : une petite quantité d’huile est déposée sur le pigment placé sur une plaque de verre, puis l’incorporation du pigment dans l’huile est effectuée à l’aide d’un pilon en verre, dont la fonction est à la fois de broyer le pigment et de le mélanger à l’huile. Ces deux opérations sont répétées jusqu’à ce que toute l’huile ait été ajoutée. Le mélange est ensuite étalé à l’aide d’un pinceau sur une lame de verre, puis conservé à l’abri de la lumière pour l’étape de séchage.

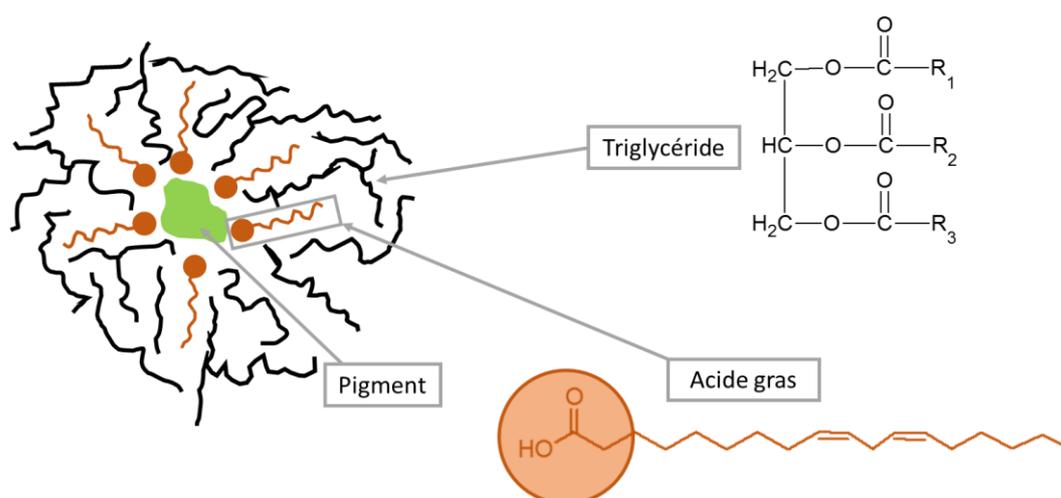


Figure II-7 : Schéma du système pigment/liant. R₁, R₂ et R₃ correspondent à des chaînes carbonées d’acides gras.

La synthèse des mélanges à base de résinate de cuivre est différente : comme le pigment se présente sous la forme d’une substance visqueuse, il est nécessaire de procéder à chaud. Après liquéfaction du résinate de

cuivre, l'huile est incorporée, toujours à chaud. L'étalement et la conservation se font ensuite de la même manière que pour les échantillons à base d'acétate de cuivre.

La durée du séchage varie en fonction de l'huile utilisée : l'huile de lin crue sèche moins vite que l'huile cuite. On observe après quelques jours de séchage un changement chromatique : la teinte des échantillons liquides est vert-bleu, elle évolue vers un vert plus intense avec le séchage.

Le système pigment/liant, une fois mélangé et séché, peut être schématisé comme à la Figure II-7.

II.B.2. Le vieillissement naturel

Une série d'échantillons a été préparée en 2012 selon le protocole décrit dans la partie précédente, et conservés à l'air libre et à l'abri de la lumière pendant cinq ans. Les échantillons ont ainsi pu commencer leur évolution durant ces cinq années, et constituent de ce fait le groupe des mélanges « naturellement vieillis », abrégé « NV » dans la suite de ce manuscrit.

II.B.3. Le vieillissement artificiel

Afin de tenter de reproduire le phénomène d'altération de manière accélérée, deux autres séries d'échantillons ont subi des traitements post-préparation : l'une a été sujette à un vieillissement thermique, et l'autre à une exposition à une lumière UV au moyen d'une diode électroluminescente.

II.B.3.1. Vieillissement thermique

Le vieillissement thermique – abrégé « Th » par la suite – a été effectué dans une étuve, à 60°C pendant 21 jours. Cette température a été choisie car elle représente un compromis acceptable entre une température élevée permettant d'accélérer considérablement le processus de brunissement, et une température réellement atteinte lors des plus fortes chaleurs de l'été. L'opération, réalisée après deux semaines de séchage, s'est déroulée à pression réduite, à 30 mmHg, afin de limiter la variation de l'humidité et l'éventuel effet de l'oxygène sur le phénomène d'altération.

Ce vieillissement a été effectué en 2012, les échantillons ont ensuite été conservés pendant cinq ans à l'air libre et à l'abri de la lumière.

II.B.3.2. Photovieillissement : illumination sous une diode électroluminescente

L'autre méthode de vieillissement artificiel fait appel à l'utilisation d'une diode électroluminescente – noté « D » par la suite. L'avantage de cette technique est qu'elle induit à la fois un effet lumineux et thermique, puisque la diode chauffe au cours de l'illumination.

La diode électroluminescente utilisée est une LED UV ILH-XN01-S410-SC211-WIR200 fournie par Intelligent LED Solutions, émettant à une longueur d'onde d'environ 410-420 nm (puissance radiométrique minimum de 400 mW, la largeur angulaire pour laquelle la puissance est diminuée de moitié est 55°). La diode est placée 2 mm au-dessus de l'échantillon, et la zone illuminée est un disque d'environ 2 mm de rayon. La longueur d'onde d'émission de cette diode est de $\sim 410 \text{ nm}$ – c'est-à-dire 24000 cm^{-1} –, qui possède le double

Chapitre II

avantage de représenter la partie proche des UV du spectre solaire et de correspondre à la bande d'excitation du LMCT des dimères de Cu^{II} .

Une durée maximale de 16h d'exposition a été adoptée, avec dans le cas des analyses en spectroscopies RPE et UV-visible une prise de mesures toutes les deux heures d'illumination pour les échantillons AchLC et ResHLC (voir Chapitre V).

Contrairement au vieillissement thermique, l'illumination à la diode – abrégée « D » par la suite – a été effectuée sur des fragments d'échantillons. En effet, la zone illuminée atteint en moyenne une surface de $12,5 \text{ mm}^2$.

Une évaluation de l'éclairement de la diode a été calculée, afin de comparer cette technique de vieillissement accéléré avec un vieillissement naturel. Grâce aux données fournies par le fabricant de la diode, la puissance reçue par l'échantillon a été estimée entre 320 et 350 mW. Sachant que la durée d'exposition est de 16h, l'échantillon reçoit au total une énergie comprise entre 18 et 20 kJ.

D'autre part, Thomson a estimé l'exposition annuelle à l'intérieur de la National Gallery à $1,5 \text{ Mlux.h}$ [Thomson 1967]. Selon Randall, la conversion $\text{lux} \leftrightarrow \text{W.m}^{-2}$ se fait pour le spectre solaire de la façon suivante [Randall et Jacot 2003]:

$$E(\text{W.m}^{-2}) = E(\text{lux})/120 \quad [\text{II-1}]$$

On obtient ainsi une énergie annuelle de $562,5 \text{ J}$, qui correspond à l'énergie reçue par un échantillon ou un tableau exposé à la totalité du spectre solaire. Or dans le cas d'une exposition à la diode, l'échantillon est exposé seulement à une fraction du spectre solaire, que nous estimons s'étendre sur une gamme de longueur d'onde de 10 nm – entre 400 et 410 nm environ. Cela correspond approximativement à $1,2 \%$ du spectre solaire total. L'énergie annuelle reçue par un échantillon exposé à ces longueurs d'onde est de ce fait à peu près égale à $6,75 \text{ J}$.

L'expérience d'illumination à la diode pendant 16h est ainsi équivalente à une exposition dans un musée comprise entre 2670 et 2960 ans. Ces valeurs sont certes importantes, mais ont l'avantage de nous assurer l'analyse d'un stade avancé de l'altération.

La Figure II-8 (page suivante) dresse une présentation générale des échantillons analysés au cours de cette étude, accompagnée de leurs photographies afin de prendre pleinement conscience de ce changement chromatique auquel les échantillons contenant des verts au cuivre sont soumis.

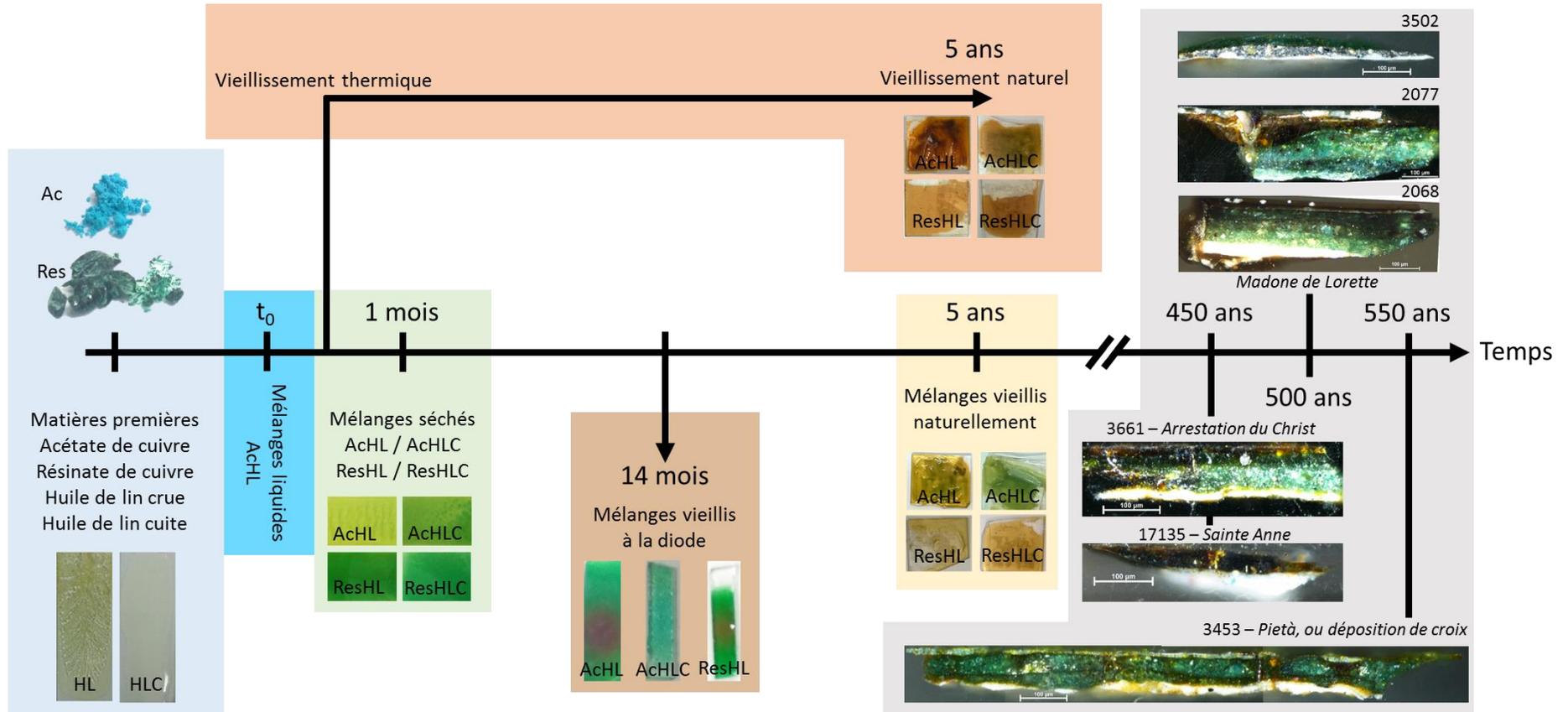


Figure II-8 : Frise représentant l'évolution des échantillons, en âge et en complexité.

II.C. Techniques analytiques utilisées

II.C.1. Techniques microscopiques

II.C.1.1. Microscopie optique

Un microscope optique Nikon Labophot-2 a été utilisé en mode réflexion, sous lumière blanche et bleue – 500-520 nm – pour la collecte d'images des échantillons modèles et historiques.

II.C.1.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Deux appareils ont été employés : un microscope électronique à balayage avec détecteur de rayons X à dispersion d'énergie (MEB/EDS FEI Philips XL30CP) et un MEB/EDS avec canon à émission de champ (MEB-FEG/EDS JEOL 7800F).

La tension d'accélération sélectionnée dans les deux cas est de 15 kV. Les échantillons analysés avec l'appareil JEOL 7800F ont nécessité une métallisation au platine d'une épaisseur de 0,8 nm. Les images ont été collectées en mode BSE – acronyme de « Back-Scattered Electrons », c'est-à-dire électrons rétrodiffusés.

L'acquisition de cartographies élémentaires a été réalisée sur l'appareil JEOL. Le courant appliqué est de 1,70 nA. La taille des cartographies est de 512 x 384 pixels, avec en moyenne 3000 coups par pixel, pour une durée d'acquisition totale de 3h par cartographie. Le nombre de coups total sera précisé dans la légende de chaque cartographie présentée par la suite.

Les analyses ponctuelles ont été effectuées sur l'appareil FEI. A cause de l'hétérogénéité des échantillons, plusieurs points ont été mesurés par zone verte ou brune pour chaque échantillon – le nombre de points de mesure sera précisé pour chaque échantillon dans le Chapitre III. Les données brutes sont données en % massique pour chaque élément, oxygène compris. N'ont été extraits que les résultats concernant les proportions de Cu, Pb, Cl, Ca, Al, Si, K, Sn, Fe et Mg, qui sont les principaux éléments rencontrés dans les échantillons historiques. Les valeurs présentées dans le chapitre suivant sont exprimées en % massique, le total étant fixé pour chaque point de mesure à 100 %.

II.C.2. Techniques spectroscopiques

II.C.2.1. Colorimétrie

La couleur est une sensation qui dépend de l'interaction entre un éclairage et un objet vu par un observateur humain. La caractérisation de l'éclairage et de l'objet est faite en considérant leur courbe spectrale dans le visible, c'est-à-dire entre 380 et 780 nm.

L'observateur humain a été modélisé en 1931 par la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE), en établissant les caractéristiques d'un « observateur standard ». Le premier espace couleur a alors été créé, nommé CIE Yxy, attribuant un triplet de coordonnées à toute couleur perçue.

L'espace couleur actuellement utilisé est l'espace CIE $L^*a^*b^*$, qui présente l'avantage d'être uniforme : une même distance euclidienne dans l'espace colorimétrique représente une différence similaire entre différentes couleurs.

Les trois coordonnées de cet espace sont les suivantes :

- L^* , qui représente la luminosité. $L^* = 0$ correspond au noir, $L^* = 100$ au blanc.
- a^* , qui est la composante chromatique vert/rouge, est généralement comprise entre -50 (vert) et +50 (rouge).
- b^* , qui est la composante chromatique bleu/jaune, également comprise entre -50 (bleu) et +50 (jaune).

Les mesures de colorimétrie sont effectuées avec un spectrophotomètre, qui envoie de la lumière sur un objet, mesure la réflexion sur cet objet, et a en mémoire les valeurs de l'observateur standard pour calculer les valeurs colorimétriques.

Nous avons adopté pour l'analyse colorimétrique de nos systèmes simplifiés pigment/liant un protocole de mesure par imagerie. En effet, l'imagerie dans le visible enregistre comme la spectrophotométrie la réflexion d'une lumière sur un objet, à la différence près que les courbes sont intégrées pour obtenir les valeurs RVB – Rouge, Vert, Bleu – de l'image. Grâce à de récents protocoles de prise de vue calibrée et les logiciels associés – ici les profils ICC, le logiciel Phocus de développement des images numériques et le logiciel Photoshop de traitement d'image – l'information couleur de l'image peut être représentée dans l'espace colorimétrique $L^*a^*b^*$ [Boust 2019]. Pour des raisons de praticité informatique, le logiciel Photoshop code les valeurs des coordonnées a^* et b^* sur l'intervalle [-100 ; +100]. Ce sont les valeurs données par Photoshop qui sont présentées dans la partie Colorimétrie du Chapitre IV.

II.C.2.2. Photoluminescence

II.C.2.2.a. Analyses au Synchrotron : la ligne DISCO

La ligne DISCO est une ligne de lumière du synchrotron SOLEIL couvrant la gamme VUV-visible, permettant d'acquérir la photoluminescence émise lors de l'excitation d'un échantillon. Deux microscopes sont couplés à la source, recevant une lumière monochromatique sélectionnable entre 200 et 600 nm par un monochromateur iHR320 (Horiba) : l'un – nommé Télémós – est dédié à l'imagerie plein champ, l'autre – Polyphème – à la micro-spectroscopie. Les deux microscopes, ne pouvant fonctionner simultanément, ont été utilisés successivement, afin d'obtenir à la fois des images de luminescence et les spectres correspondant aux zones d'intérêt.

Les images ont été acquises avec le microscope Télémós (Figure II-9.B), équipé d'un objectif 100x et d'un miroir dichroïque. Les régions d'intérêt du spectre d'émission sont sélectionnées à l'aide d'une roue constituée de 9 filtres passe-bande présentés dans le Tableau II-2 ; chaque image est enregistrée avec chacun des neuf filtres. Les échantillons modèles ne présentant aucune information dans la région des longueurs d'onde supérieures à 700 nm, les deux filtres indiqués en rouge dans le tableau sont inutiles. Ces derniers sont donc seulement employés pour l'analyse des échantillons historiques, leur hétérogénéité pouvant impliquer la présence de signaux dans la gamme de longueurs d'onde 700-900 nm.

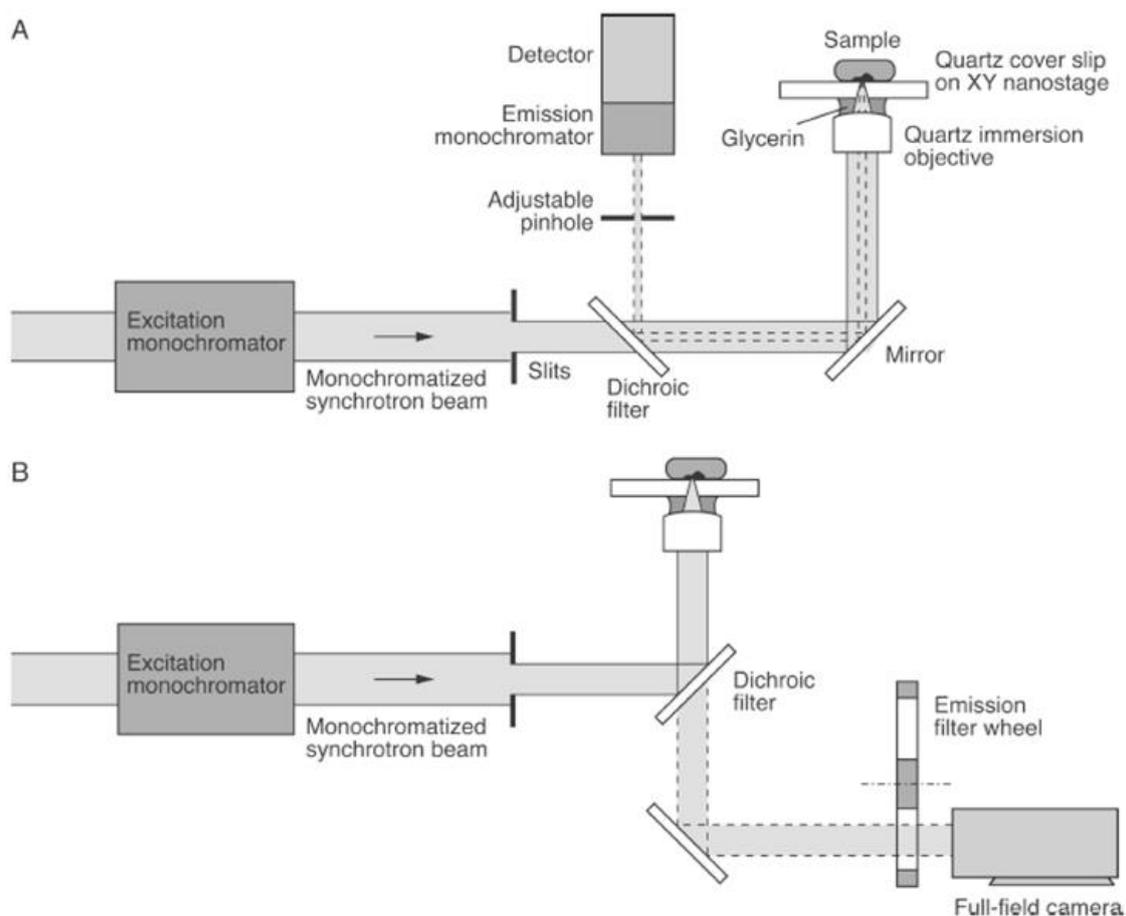


Figure II-9 : Montage des deux microscopes disponibles sur la ligne DISCO. A) Polyphème : microspectroscopie de luminescence. B) Télémos : microscope de luminescence multispectrale plein champ [Thoury et al. 2011].

Polyphème (Figure II-9.A) est un microscope inversé IX71 (Olympus), équipé d'un jeu de lentilles transparentes aux UV profonds, d'un objectif 40x Ultrafluar (Zeiss, NA = 0,6) et d'un miroir dichroïque. La fenêtre de détection s'étend de 300 à 700 nm. Les temps d'acquisition sont de 10 s par spectre pour les échantillons modèles, et de 30 s par spectre pour les échantillons historiques.

Les échantillons sont déposés sur des lamelles de quartz ; le contact avec l'objectif se fait via une goutte de glycérine.

L'acquisition et le traitement des données sont réalisés à l'aide du logiciel LabSpec (Horiba Scientific). Pour chaque spectre, les artefacts sont corrigés, et la normalisation et une simulation des bandes sont effectuées.

Des tests ont été opérés sur différents échantillons modèles afin de déterminer la longueur d'onde optimale d'excitation. Plusieurs longueurs d'onde ont été expérimentées : 240, 260, 280, 300 et 340 nm. Nous avons sélectionné 280 nm pour les deux microscopes, car c'est cette excitation qui permet de détecter à la fois une intensité de luminescence maximale en spectroscopie, et d'obtenir de meilleurs contrastes en imagerie plein champ.

Sur tous les spectres de photoluminescence, une bande très fine et intense est visible à 560 nm. Il ne s'agit pas d'un signal provenant des échantillons mais d'une bande correspondant à une harmonique du laser d'excitation à 280 nm. Il est malheureusement impossible de s'en affranchir, les bandes d'émission des échantillons apparaissant dans la même région du spectre.

Filtre passe-bande : gamme de longueur d'onde transmise (nm)	Temps d'intégration (s)
327-353	30
370-410	30
412-438	20
452-486	20
499-529	20
535-607	20
641-708	40
698-766	40
800-870	40

Tableau II-2 : Détail des filtres passe-bande utilisés sur le microscope Télémios, et du temps d'intégration correspondant à chacun. Les deux filtres indiqués en rouge sont utilisés uniquement pour les échantillons historiques.

II.C.2.2.b. Dégâts d'irradiation

Afin de s'assurer du caractère non-destructif du rayonnement synchrotron vis-à-vis des échantillons, et particulièrement sur les prélèvements historiques qui sont d'autant plus précieux qu'ils sont uniques, une expérience de tests d'irradiation a été conduite, au cours de laquelle l'évolution de la luminescence a été enregistrée à l'aide du microscope Polyphème : l'objectif était de vérifier que l'intensité des spectres de luminescence relevés en un même point ne variait pas significativement au cours du temps, permettant ainsi de garantir que les échantillons ne soient pas abîmés par le faisceau, et, de ce fait, que ce dernier n'induisse aucune modification qui interférerait avec le phénomène d'altération étudié.

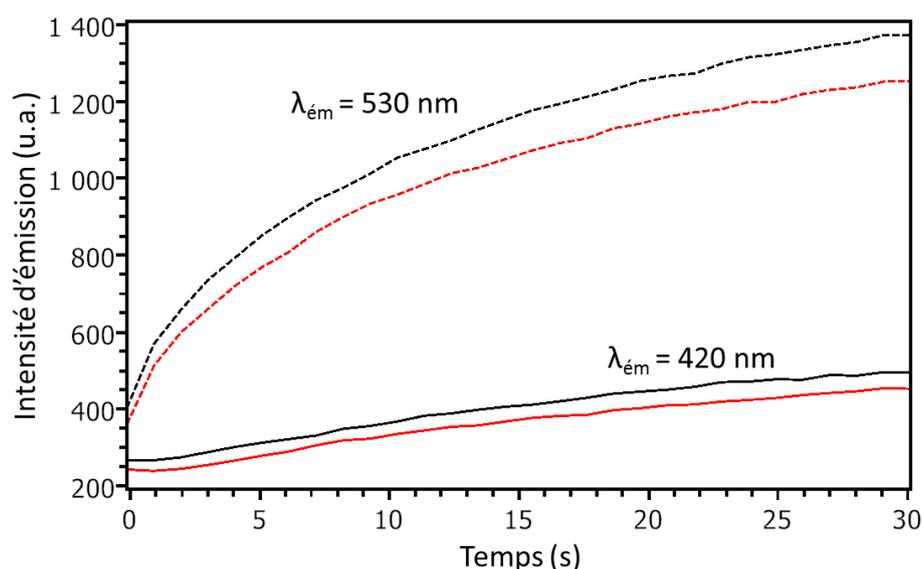


Figure II-10 : Profils d'intensité de luminescence au cours du temps relevés sur le mélange AchL_D. Les couleurs noir et rouge correspondent à deux points de mesure différents de l'échantillon. En traits pleins, les profils à $\lambda_{émission} = 420 \text{ nm}$; en pointillés, les profils à $\lambda_{émission} = 530 \text{ nm}$.

L'expérience s'est déroulée de la façon suivante : pour chacun des échantillons testés, deux ou trois points ont été analysés alternativement, en répétant le cycle d'acquisition 30 fois, avec un temps d'acquisition d'une seconde par spectre. Il est alors possible de tracer le graphe $I=f(t)$ pour chaque longueur d'onde d'émission de chaque point mesuré, I étant l'intensité de luminescence. La Figure II-10 présente l'évolution de l'intensité de luminescence de l'échantillon AcHL_D au cours de cette expérience à deux longueurs d'onde d'émission : 420 et 530 nm.

Les profils d'intensité au cours du temps n'atteignant pas un état stationnaire, il est difficile de donner une valeur en pourcentage de la dégradation induite par le faisceau. Toutefois il apparaît sur ces graphes que la bande à 530 nm est plus sensible au faisceau incident que celle à 420 nm. Les temps d'acquisition étant de 10 ou 30 secondes par spectre selon les échantillons, il apparaît évident que l'exposition au faisceau commence à transformer l'échantillon analysé. Ces transformations sont difficiles, voire impossibles à éviter malgré une énergie des photons incidents peu élevée – environ 4 eV.

Le choix des paramètres d'acquisition, notamment la durée d'acquisition de chaque spectre, représente un bon compromis entre une exposition d'une part suffisamment rapide pour limiter les dégâts occasionnés par le faisceau, et d'autre part suffisamment longue pour récolter un signal exploitable.

Les résultats de ces tests d'endommagement sous faisceau nous incitent par conséquent à la prudence quant à l'exploitation des données obtenues par cette technique analytique. Cela étant, nous pourrons par la suite nous affranchir, dans l'exploitation des spectres de photoluminescence, des effets de ces transformations induites par le faisceau, puisque nous ne considérerons que des rapports d'intensité, et non des valeurs absolues.

II.C.2.3. Techniques de spectroscopie vibrationnelle

Nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) et la diffusion inélastique Raman pour caractériser nos matériaux en utilisant leurs modes de vibration.

L'analyse des échantillons modèles par ces deux techniques a fait l'objet du stage Erasmus de Margherita Donnici [Donnici 2017].

II.C.2.3.a. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

i. Analyse des systèmes modèles par FTIR en mode ATR

Les échantillons modèles ont été analysés avec le spectromètre Perkin Elmer Spectrum 2000, à la fois en mode ATR – Attenuated Total Reflection – et en transmission. Pour les mesures en transmission, les échantillons ont été préparés sous forme de pastilles de KBr, à une concentration en masse de 1:100. L'avantage d'employer ces deux configurations est la complémentarité des informations obtenues : en effet, le mode ATR donne accès à la surface de l'échantillon, alors que l'analyse en transmission permet de sonder sa totalité.

Une résolution de 4 cm^{-1} a été utilisée, pour des acquisitions de 10 scans. Le logiciel Perkin Spectrum Perkin a permis l'acquisition et le traitement des spectres : une correction de ligne de base a été appliquée, ainsi que la normalisation des spectres – par rapport à la bande à 1595 cm^{-1} pour l'acétate de cuivre, 1693 cm^{-1} pour le résinate de cuivre, et 1739 cm^{-1} pour les spectres des huiles et des mélanges.

ii. Analyse des échantillons historiques par μ FTIR en mode ATR

L'analyse des échantillons historiques a été réalisée à l'aide du microscope FTIR Perkin Elmer Spotlight 400 en mode ATR, et grâce à l'utilisation d'un cristal usiné par le fabricant. Les échantillons ont été cartographiés, avec pour chaque spectre une accumulation de 2 scans et une résolution de 4 cm^{-1} . La taille des cartographies est de $500 \times 200 \mu\text{m}^2$; la taille des échantillons étant variable, les cartographies ont par la suite été tronquées pour réduire au maximum la surface de résine d'enrobage. La résolution spatiale est de $1,56 \mu\text{m}$.

L'acquisition et le traitement des données ont été effectués à l'aide du logiciel Spectrum Image : une correction atmosphérique et la réduction du bruit de fond ont été appliquées sur les cartographies. La correction de ligne de base et la normalisation des spectres extraits des cartographies ont été réalisées avec le logiciel Perkin Spectrum, de la même façon que pour les échantillons historiques.

Pour chaque échantillon, une cartographie totale a été effectuée. Le logiciel Perkin Spectrum permet de faire un premier tri grossier des spectres, afin de distinguer des grandes familles de spectres ayant une allure similaire. Ensuite, une dizaine de spectres ont été extraits dans chaque zone d'intérêt ainsi isolée, ce qui permet entre autres de séparer l'échantillon de la résine d'enrobage, et de reconnaître les différentes couches picturales. Parmi ces spectres ayant une allure relativement identique au sein des différents groupes ainsi formés – un groupe de spectres du blanc de plomb de la couche de préparation, un groupe de spectres des zones vertes, un autre des zones brunes, etc –, deux spectres ont été sélectionnés par groupe, pour leur représentativité et leur qualité. Ces spectres sont présentés et exploités dans le Chapitre IV.

II.C.2.3.b. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a été employée uniquement pour l'analyse des systèmes modèles, la puissance du laser induisant des dégâts importants sur les échantillons historiques. Les acquisitions ont été faites sur un microscope Bruker Senterra II, à une longueur d'onde d'excitation de 785 nm . Les échantillons ont été placés sur un miroir d'argent, sous un objectif IR 50x. La taille du faisceau est de $5 \mu\text{m}$, et la puissance employée 10 mW – sauf cas exceptionnel, où cette puissance a dû être réduite à 1 mW pour limiter la dégradation des échantillons. La résolution est de 4 cm^{-1} .

L'acquisition des données s'est faite à l'aide du logiciel Bruker Opus. La normalisation des spectres a été réalisée avec le logiciel Qtiplot.

Les spectres des mélanges vieillissent naturellement et thermiquement ont parfois présenté une forte fluorescence, par conséquent une correction de forme spectrale a été appliquée sur les spectres concernés, ce qui malheureusement empêche la comparaison des spectres entre eux : il est impossible de confronter les intensités des spectres corrigés et non corrigés, seule la présence ou l'absence de bandes peut être commentée.

II.C.2.4. Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

La spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE) permet d'accéder à des informations sur l'environnement du cuivre dans les complexes. Cette technique, qui a été employée dans le Chapitre V pour l'étude des matériaux modèles, est décrite ici en détail car son utilisation est

très peu courante dans le domaine des matériaux du patrimoine. Elle permet de caractériser des espèces paramagnétiques en se basant sur l'interaction entre un champ magnétique statique \vec{B}_0 et un moment magnétique électronique (effet Zeeman électronique) provenant d'un ou plusieurs électron(s) célibataire(s). Dans le cas du cuivre, constituant de l'acétate et du résinate, seul le Cu^{II} est sensible en RPE en raison de sa configuration $3d^9$ (spin $S = 1/2$), contrairement au Cu^{I} qui ne possède aucun électron célibataire ($S = 0$) à cause de sa configuration $3d^{10}$.

II.C.2.4.a. Principe général de la spectroscopie RPE

i. Effet Zeeman

On considère un centre paramagnétique possédant un moment cinétique de spin \vec{S} dont la projection sur un axe z quelconque peut prendre l'une des $(2S+1)$ valeurs de $m_S = -S, -S+1, \dots, S$ (Figure II-11.A). \vec{B}_0 est un champ magnétique externe, appliqué à ce centre paramagnétique.

Lorsque le moment magnétique de l'espèce paramagnétique interagit avec le champ \vec{B}_0 , l'Hamiltonien de spin – opérateur quantique représentant l'énergie – s'écrit alors :

$$\hat{H}_{\text{Zeeman}} = g\beta\vec{S}\cdot\vec{B}_0 \quad [\text{II-2}]$$

avec β le magnéton de Bohr électronique et g un facteur propre à chaque espèce paramagnétique.

Les énergies des états de spin – valeurs propres de l'Hamiltonien – sont :

$$E(m_S) = g\beta B_0 m_S \quad [\text{II-3}]$$

Avec m_S la projection de \vec{S} selon \vec{B}_0 (Figure II-11.A). Le niveau d'énergie du centre paramagnétique, situé à une certaine énergie, se divise en $(2S+1)$ niveaux équidistants, dont l'écart est :

$$\Delta E = g\beta B_0 \quad [\text{II-4}]$$

L'interaction avec le champ magnétique entraîne ainsi une levée de dégénérescence du niveau d'énergie, appelée « effet Zeeman » (Figure II-11.B).

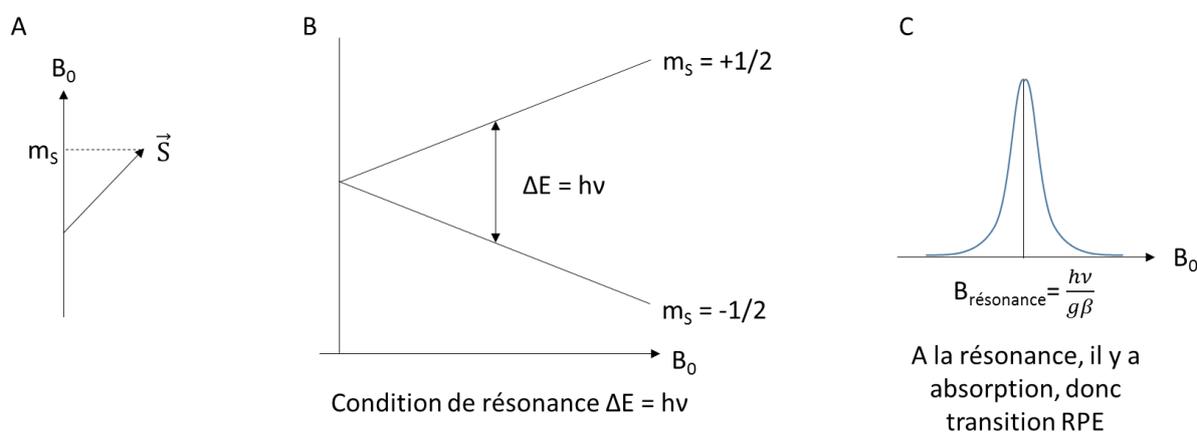


Figure II-11 : A) Schéma de projection du moment cinétique \vec{S} sur l'axe du champ \vec{B}_0 . B) Schéma d'illustration de l'effet Zeeman, avec $S = 1/2$. C) Tracé de l'absorption ayant lieu à la résonance, représentant une transition RPE.

Dans le cas de nos complexes de cuivre, chaque ion Cu^{2+} possède un seul électron célibataire, donc $S = \frac{1}{2}$ et la projection du spin sur l'axe de B_0 prend deux valeurs possibles $m_S = \pm \frac{1}{2}$.

Les transitions RPE doivent vérifier la règle de sélection $\Delta m_S = \pm 1$. Elles ont lieu à la résonance, c'est-à-dire à une valeur B_{res} du champ pour laquelle

$$h\nu = \Delta E = g\beta B_{\text{res}} \quad [\text{II-5}]$$

Avec ν la fréquence du rayonnement électromagnétique. Dans le seul cas où ces conditions sont remplies, il y a absorption d'énergie. En spectroscopie RPE, le spectre est enregistré en fixant la fréquence du rayonnement – typiquement $\nu \approx 10$ GHz, correspondant au domaine micro-onde – et en faisant varier l'intensité B_0 du champ magnétique. Une transition apparaît sur le spectre pour la valeur du champ $B_{\text{res}} = h\nu/g\beta$ (Figure II-11.C).

Anisotropie de g

Le facteur g est une grandeur qui peut être anisotrope, c'est-à-dire que sa valeur peut dépendre de l'orientation du champ \vec{B}_0 par rapport à un système d'axes liés à la molécule. Le facteur g est alors représenté par une matrice diagonale $\begin{pmatrix} g_x & 0 & 0 \\ 0 & g_y & 0 \\ 0 & 0 & g_z \end{pmatrix}$ dans son repère propre x, y, z rattaché à la molécule. Les valeurs g_x , g_y et g_z dépendent de la structure électronique de la molécule, et de ses éventuels éléments de symétrie.

ii. Interaction hyperfine et superhyperfine

Il s'agit d'interactions d'origine magnétique entre le spin S de l'électron célibataire et les spins I du noyau de l'ion portant l'électron (interaction hyperfine), et des noyaux voisins (interaction superhyperfine). Dans le cas des complexes de cuivre qui nous occupent ici, les noyaux concernés sont les isotopes ^{63}Cu et ^{65}Cu , possédant $I = 3/2$ et une abondance de 69 % et 31 % respectivement.

L'Hamiltonien hyperfin s'écrit :

$$\hat{H}_{\text{hyperfine}} = \vec{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \vec{I} \quad [\text{II-6}]$$

où A est une matrice diagonale $\begin{pmatrix} A_x & 0 & 0 \\ 0 & A_y & 0 \\ 0 & 0 & A_z \end{pmatrix}$ dont les axes x, y et z peuvent être différents de ceux de g. Toutefois, dans le cas des complexes binucléaires d'acétate de cuivre, les deux ions Cu^{2+} sont situés sur un axe de symétrie d'ordre supérieur ou égal à 3. Les matrices g et A sont alors coaxiales.

iii. Interaction en champ nul

Dans le cas de plusieurs électrons célibataires ($S > \frac{1}{2}$), il existe une interaction à champ magnétique nul¹, désignée ZFS pour « Zero Field Splitting ». Le ZFS contient deux contributions : d'une part un effet

¹ Nous remarquerons toutefois que l'interaction hyperfine est également une interaction à champ nul.

du champ de ligand sur les niveaux de spin transmis par le couplage spin-orbite, et d'autre part l'interaction magnétique dipolaire entre les électrons célibataires. Son Hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H}_{ZFS} = \vec{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \vec{S} \quad [\text{II-7}]$$

où D est une matrice diagonale $\begin{pmatrix} D_x & 0 & 0 \\ 0 & D_y & 0 \\ 0 & 0 & D_z \end{pmatrix}$ à trace nulle. D peut alors s'écrire :

$$\begin{pmatrix} -\frac{D}{3} + E & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{D}{3} - E & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2D}{3} \end{pmatrix}, \text{ avec } 0 \leq \left| \frac{E}{D} \right| \leq \frac{1}{3}.$$

L'Hamiltonien en champ nul peut alors s'écrire :

$$\vec{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \vec{S} = D \hat{S}_z^2 - \frac{D}{3} \hat{S}^2 + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \quad [\text{II-8}]$$

Dans le cas particulier d'une symétrie axiale, $E = 0$ et l'Hamiltonien en champ nul se réduit à :

$$\vec{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \vec{S} = D \hat{S}_z^2 - \frac{D}{3} \hat{S}^2 \quad [\text{II-9}]$$

iv. Causes d'élargissement des raies

- Elargissement intrinsèque

L'élargissement intrinsèque des raies est lié aux processus de relaxation : compte tenu de l'environnement naturellement fluctuant dans lequel se trouve le spin électronique, à cause des vibrations atomiques ou des fluctuations des interactions spin-spin, une transition RPE n'est pas infiniment étroite. La forme de raie intrinsèque des transitions RPE est lorentzienne, et sa largeur est donnée par la formule :

$$\Delta B = \frac{2}{\gamma \cdot \sqrt{3} \cdot T_2} \quad [\text{II-10}]$$

avec γ le rapport gyromagnétique $\frac{g\beta}{\hbar}$ et T_2 le temps de relaxation dit « transverse ».

- Distribution de champ magnétique local

Le spin électronique subit des interactions magnétiques avec tout ce qui porte un moment magnétique dans son environnement : autres électrons célibataires, noyaux à spin non nul... Tout cela forme un champ magnétique local, B_{loc} , qui s'ajoute au champ extérieur B_0 .

Or la condition de résonance fait intervenir le champ total, qui est la somme du champ extérieur et du champ local :

$$g\beta(B_{loc} + B_{res}) = h\nu \Leftrightarrow B_{res} = \frac{h\nu}{g\beta} - B_{loc} \quad [\text{II-11}]$$

Le champ local peut varier d'un spin à l'autre, chaque spin produisant une transition plus ou moins décalée par rapport à la valeur moyenne $h\nu/g\beta$ du champ de résonance selon la valeur de B_{loc} . De cela résulte une distribution de valeurs du champ de résonance B_{res} à cause des différentes valeurs de B_{loc} , induisant ainsi un élargissement de la raie, qui prend alors une forme gaussienne (Figure II-12).

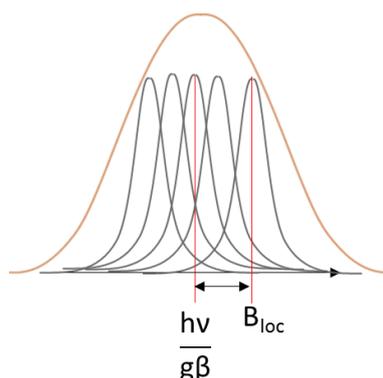


Figure II-12 : Schéma illustrant l'élargissement d'une raie causé par l'existence de champs locaux autour du champ extérieur. La raie orange est la raie totale, somme de toutes les raies noires.

- Effets de désordre

D'une manière générale, la position en champ magnétique B_{res} d'une transition RPE dépend des matrices g et A (et D si $S > \frac{1}{2}$) et de l'orientation (θ, ϕ) du champ magnétique extérieur par rapport aux axes x, y, z de la molécule. Les effets de désordre – petites distributions de distances interatomiques et d'angles de liaison au voisinage du centre paramagnétique – peuvent entraîner une distribution des valeurs principales des matrices g, A et D . Ainsi, pour une même orientation (θ, ϕ) de B_0 par rapport à x, y, z , il y a une distribution du champ de résonance B_{res} , ce qui induit un élargissement gaussien des transitions RPE, comme illustré à la Figure II-13.

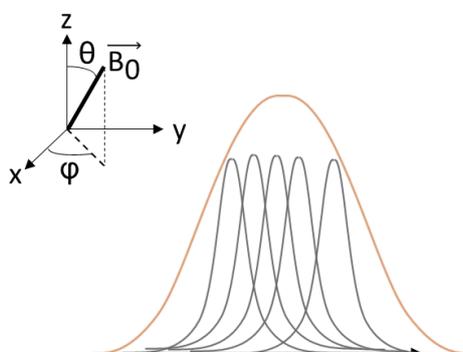


Figure II-13 : Schéma illustrant l'élargissement d'une raie causé par les effets de désordre, qui se traduisent par une distribution de champs de résonance pour une orientation (θ, ϕ) donnée de B_0 par rapport aux axes moléculaires. La raie orange est la raie totale, somme des raies noires.

Il est à noter que g et A ne sont pas indépendants l'un de l'autre, ce qui implique une corrélation entre les distributions de g et de A . Cette corrélation peut être prise en compte dans la simulation des spectres expérimentaux.

v. Aspects techniques de la RPE

Un spectromètre RPE est constitué d'un électroaimant permettant de générer le champ magnétique appliqué – dans notre cas de 0 à 1,5 T (Figure II-14). L'échantillon est inséré dans une cavité résonante, elle-même placée dans l'entrefer de l'électroaimant. Un rayonnement micro-onde de puissance contrôlable est envoyé par un générateur dans la cavité résonnante. Celle-ci est accordée à la fréquence du rayonnement, de sorte qu'idéalement aucun rayonnement n'est réfléchi par la cavité. Cependant, lors d'une transition RPE, la cavité se désaccorde et réfléchit alors le rayonnement reçu.

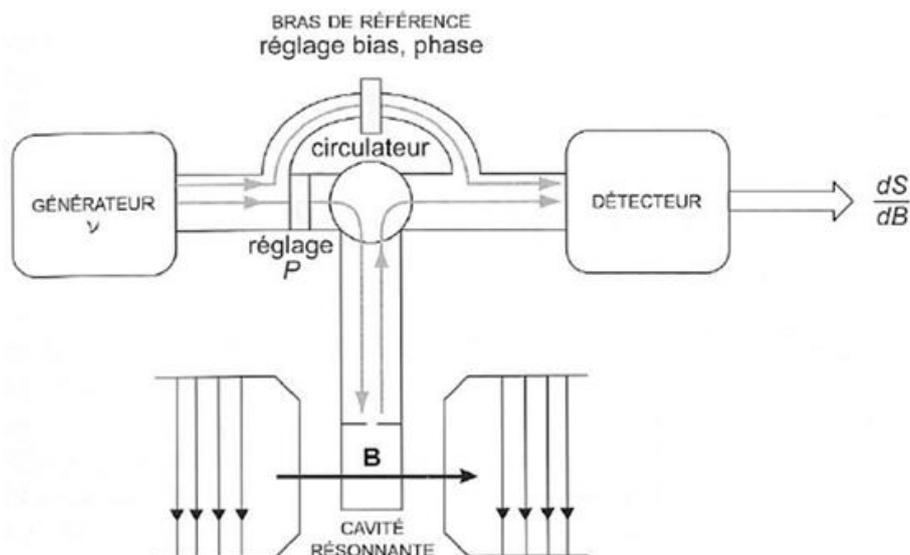


Figure II-14 : Schéma de principe d'un spectromètre RPE [Bertrand 2010].

C'est ce rayonnement réfléchi, proportionnel au rayonnement absorbé par l'échantillon mais avec une intensité bien supérieure, qui est mesuré. Le spectre est enregistré à fréquence microonde fixe en faisant varier le champ magnétique B_0 créé par l'électroaimant. Avec notre équipement, deux gammes de fréquence de rayonnement sont utilisables :

- La bande X, correspondant à une fréquence $\nu \approx 9,5$ GHz
- La bande Q, correspondant à une fréquence $\nu \approx 34$ GHz

L'appareillage utilise une détection synchrone, dans laquelle on module le champ magnétique appliqué (Figure II-15). L'expression du champ magnétique vu par le spin est alors :

$$B(t) = B_0 + \frac{1}{2} B_m \cos(2\pi\nu_m t) \quad [\text{II-12}]$$

Avec B_0 le champ « statique » qui varie linéairement avec le temps, B_m l'amplitude pic à pic du champ de modulation et ν_m sa fréquence (100 kHz dans notre cas). La puissance micro-onde absorbée par l'échantillon, et donc celle réfléchiée par la cavité résonnante, sont alors modulées à la même fréquence avec une amplitude proportionnelle à la dérivée de l'absorption – pour des valeurs de B_m inférieures à la largeur de raie RPE.

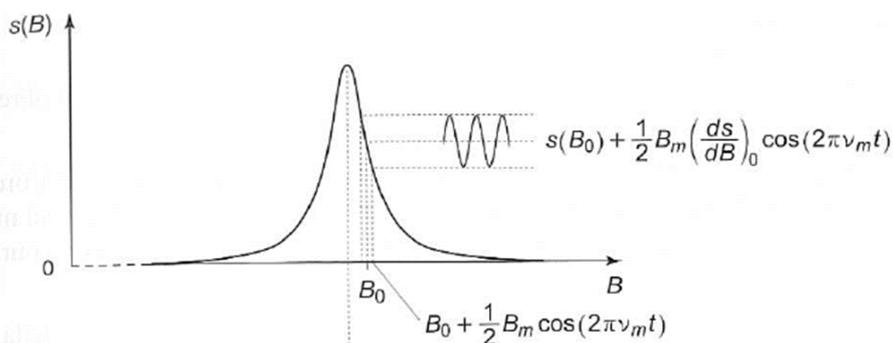


Figure II-15 : Effet de la modulation du champ magnétique sur le signal d'absorption [Bertrand 2010].

Le signal est ensuite démodulé, filtré, amplifié et numérisé. Avec cette technique de détection synchrone, le spectre RPE expérimental représente – à un facteur près – la dérivée de l'absorption par rapport au champ magnétique B_0 .

Les paramètres d'acquisition d'un spectre RPE sont ainsi :

- La puissance incidente du rayonnement micro-onde,
- La fréquence de modulation du champ,
- L'amplitude de modulation du champ,
- La constante de temps du filtrage,
- Le gain de l'amplificateur,
- Le temps de conversion du convertisseur analogique-numérique.

II.C.2.4.b. RPE d'un complexe monométallique de Cu^{II} en symétrie axiale

Dans ce manuscrit, deux types de complexes contenant des ions Cu^{2+} sont considérés : des complexes monométalliques et d'autres bimétalliques. Dans ce paragraphe, nous allons décrire la structure spécifique d'un spectre RPE d'un complexe monométallique de Cu^{II} , que nous appellerons par la suite « monomère ».

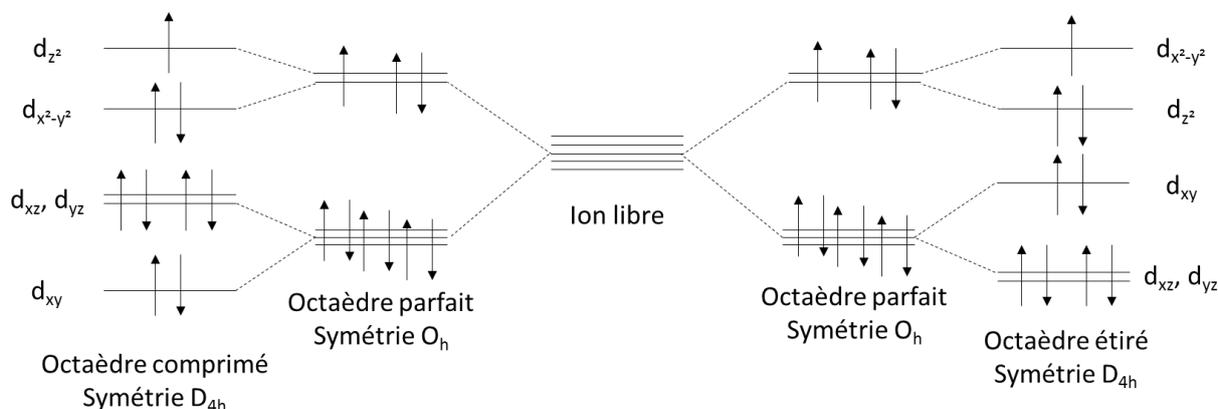


Figure II-16 : Diagramme des orbitales d d'un complexe monométallique de Cu^{II} (configuration $3d^9$) pour quelques géométries.

Les complexes monométalliques considérés peuvent être vus comme des complexes octaédriques ayant subi une distorsion axiale – compression ou élongation de l’octaèdre suivant un des axes quaternaires. Du fait de cette distorsion, le complexe passe d’une symétrie O_h correspondant à un octaèdre parfait à une symétrie D_{4h} associée à un octaèdre distordu (Figure II-16). L’ion Cu^{2+} est de configuration $3d^9$ et possède un électron célibataire dans l’orbitale d la plus haute. C’est cet électron célibataire qui confère à l’ion Cu^{2+} ses propriétés magnétiques.

En symétrie octaédrique, l’orbitale contenant l’électron célibataire n’est pas la même selon que l’octaèdre est étiré ou comprimé. Dans le cas d’un octaèdre étiré, l’électron célibataire est dans l’orbitale $d_{x^2-y^2}$ alors qu’il est dans l’orbitale d_{z^2} pour l’octaèdre comprimé – l’axe z est choisi parallèle à la direction de distorsion. Ceci se traduit sur les valeurs principales de la matrice g. En effet, en mode comprimé, on a :

$$g_x = g_y > g_z, \text{ avec } g_z = g_e = 2,0023 \text{ le facteur g de l'électron isolé} \quad [II-13]$$

En mode étiré, on a :

$$g_z > g_x = g_y > g_e \quad [II-14]$$

En symétrie axiale, $g_x = g_y \neq g_z$. On note alors $g_x = g_y = g_{\perp}$ et $g_z = g_{\parallel}$. Ainsi, pour une orientation (θ, ϕ) donnée du champ magnétique, $g(\theta, \phi) = g(\theta)$, avec θ l’angle entre le champ magnétique et la direction de l’axe de distorsion de l’octaèdre. La symétrie axiale a les mêmes effets sur le paramètre A, c’est-à-dire $A(\theta, \phi) = A(\theta)$.

Les niveaux d’énergie de spin du système électron-noyau sont alors donnés par :

$$E(m_S, m_I) = g(\theta)\beta B_0 m_S + A(\theta) m_S m_I \quad [II-15]$$

avec $m_S = \pm 1/2$ et $m_I = \pm 1/2, \pm 3/2$ pour un isotope ^{63}Cu ou ^{65}Cu .

Les transitions RPE doivent vérifier les règles $\Delta m_S = \pm 1$ et $\Delta m_I = 0$ et la conservation de l’énergie :

$$h\nu = |E(m_S, m_I) - E(m_S \pm 1, m_I)| \quad [II-16]$$

L’expression du champ de résonance $B_{res}(\theta, m_I)$ est donc :

$$B_{res}(\theta, m_I) = \frac{h\nu}{g(\theta)\beta} - \frac{A(\theta)}{g(\theta)\beta} m_I \quad [II-17]$$

Pour une orientation θ fixée, le spectre présente ainsi quatre transitions correspondant aux quatre valeurs possibles $m_I = \pm 1/2, \pm 3/2$. L’écartement entre deux transitions voisines donné par $\frac{A(\theta)}{g(\theta)\beta}$ et le centre des quatre raies correspondant à $\frac{h\nu}{g(\theta)\beta}$ varient en fonction de l’angle θ . En symétrie axiale, les dépendances angulaires de $g(\theta)$ et $A(\theta)$ sont données par :

$$g(\theta) = \sqrt{g_{\parallel}^2 \cos(\theta)^2 + g_{\perp}^2 \sin(\theta)^2} \quad [II-18]$$

$$A(\theta) = \left(\sqrt{g_{\parallel}^2 A_{\parallel}^2 \cos(\theta)^2 + g_{\perp}^2 A_{\perp}^2 \sin(\theta)^2} \right) / g(\theta) \quad [II-19]$$

On peut alors tracer les variations angulaires des positions $B_{res}(\theta, m_I)$ des transitions en fonction de l’orientation de l’axe de symétrie de la molécule par rapport à l’axe de B_0 . A titre d’illustration, la

Figure II-17.A présente les variations angulaires des transitions RPE en bande X dans le cas d'un complexe de Cu^{II} , avec $g_{\parallel} = 2,31$, $g_{\perp} = 2,06$, $A_{\parallel} = 15,2$ mT et $A_{\perp} = 1,4$ mT.

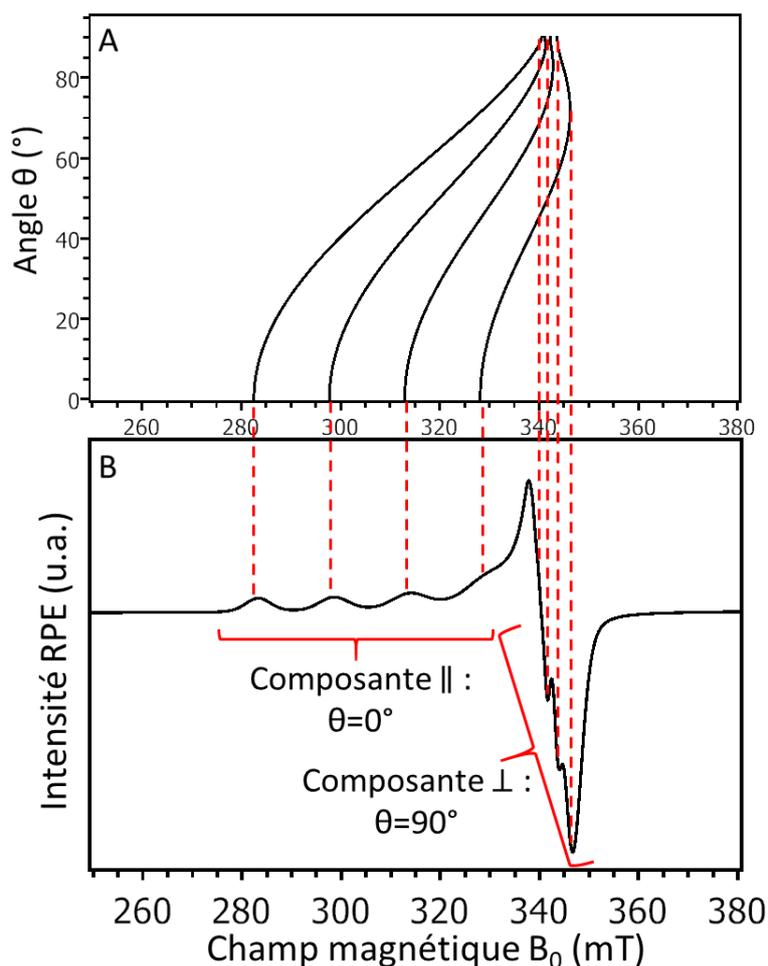


Figure II-17 : A) Variations en bande X (≈ 9.5 GHz) de B_0 en fonction de l'angle ϑ entre B_0 et l'axe de symétrie du complexe mononucléaire de Cu^{2+} , pour les quatre raies dues aux quatre valeurs possibles de m . B) Spectre RPE correspondant, où les quatre raies sont visibles à la fois dans la partie parallèle et la partie perpendiculaire du signal de monomère.

En milieu amorphe ou polycristallin, toutes les orientations moléculaires θ sont présentes. Le spectre expérimental est de ce fait la somme de toutes les transitions pour tous les angles, convoluées avec la forme de raie. En raison de la détection synchrone, on détecte en réalité la dérivée première du spectre d'absorption RPE, ce qui implique que seules les parties du spectre présentant une importante variation avec B_0 , c'est-à-dire les orientations $\theta = 0^\circ$ et 90° , contribuent au spectre (Figure II-17.B). On distingue sur ce spectre dans l'intervalle 280-330 mT quatre bosses correspondant aux quatre transitions hyperfines de complexes voyant le champ magnétique parallèle à leur axe de symétrie, ainsi que dans l'intervalle 340-350 mT les transitions hyperfines des complexes voyant le champ perpendiculaire à leur axe de symétrie.

II.C.2.4.c. RPE d'un complexe bimétallique de Cu^{II} en symétrie axiale

Dans le cas d'un complexe bimétallique de Cu^{II} , que nous appellerons par la suite « dimère », sachant que chaque ion Cu^{2+} a un spin $S = 1/2$, le spin total de la paire d'ions est $S = 1$ ou $S = 0$ (Figure II-18.A).

A cause de l'interaction d'échange $-2J\vec{S}_1\vec{S}_2$ entre les ions cuivre, les deux états $S = 0$ et $S = 1$ sont séparés en deux niveaux distincts, distants de la valeur de $2J$ (Figure II-18.B). Dans le cas de l'acétate de cuivre, l'interaction d'échange est égale à $|2J|/hc \approx 315 \text{ cm}^{-1}$ [Bleaney et Bowers 1952], et est de type antiferromagnétique, c'est-à-dire $2J > 0$. Cela signifie que l'état $S = 0$ est l'état fondamental, et l'état $S = 1$ un état excité.

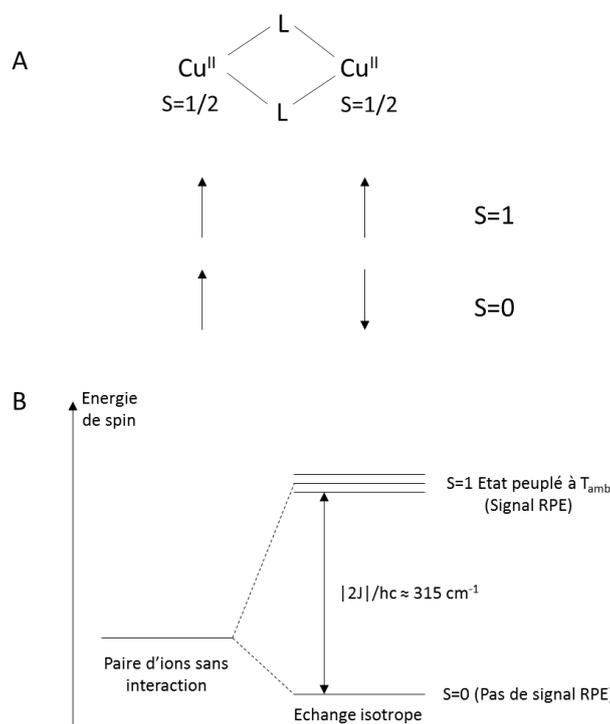


Figure II-18 : A) Schéma simplifié d'un complexe bimétallique de Cu^{2+} permettant le calcul du spin total. B) Levée de dégénérescence des niveaux d'énergie, menant aux deux états singulet ($S = 0$) et triplet ($S = 1$).

Les complexes dans l'état fondamental à spin $S = 0$ ne produisent pas de signal RPE car il n'y a pas de moment magnétique associé. Seuls les complexes dans l'état $S = 1$ possèdent un moment magnétique et peuvent donner un signal RPE. L'existence d'un signal RPE, et l'intensité de ce dernier pour les complexes bimétalliques d'acétate de cuivre à une température donnée dépendent donc de la population de l'état $S = 1$. La fraction $N(S = 1)$ de complexes dans cet état à une température T est donnée par la loi de Boltzmann :

$$N(S = 1) = \frac{3\exp(-|2J|/kT)}{1 + 3\exp(-|2J|/kT)} \quad [\text{II-20}]$$

avec le facteur pré-exponentiel 3 correspondant à la dégénérescence $2S+1$ de l'état $S = 1$, car trois valeurs de la projection du spin total m_s sont possibles, -1, 0 et 1. Ainsi, à température ambiante $T \approx 295 \text{ K}$ et pour $|2J|/k = 450 \text{ K}$, on obtient une proportion $N(S = 1) \approx 40 \%$ de complexes dans l'état paramagnétique $S = 1$.

Dans l'état $S = 1$, les propriétés magnétiques peuvent être décrites par l'Hamiltonien de spin :

$$\hat{H} = \beta \vec{S} g \vec{B}_0 + D \hat{S}_z^2 + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) - \frac{D}{3} \hat{S}^2 \quad \text{[II-21]}$$

Dans l'équation ci-dessus, \hat{S}_x , \hat{S}_y et \hat{S}_z représentent les composantes du spin selon chacune des trois directions x , y et z d'un référentiel moléculaire où la direction z est parallèle à l'axe principal de symétrie du complexe. Le terme $\beta \vec{S} g \vec{B}_0$ représente l'effet Zeeman et les autres termes le ZFS, avec $\hat{H}_{\text{ZFS}} \approx 0,3 \text{ cm}^{-1}$. Le terme $\frac{D}{3} \hat{S}^2$ est une constante, et n'a de ce fait aucune influence sur l'écart entre les niveaux d'énergie.

Aucune interaction hyperfine n'est visible sur nos spectres expérimentaux, par conséquent nous ne la prendrons pas en compte dans l'expression de l'Hamiltonien. Les paramètres de cet Hamiltonien sont pour l'acétate de cuivre : $g_{\parallel} = 2,42 \pm 0,03$, $g_{\perp} = 2,08 \pm 0,03$, $D/hc = 0,34 \pm 0,03 \text{ cm}^{-1}$ et $E/hc \approx 0,010 \pm 0,005 \text{ cm}^{-1}$ [Bleaney et Bowers 1952].

Comme le complexe bimétallique de Cu^{II} est quasiment en symétrie axiale, car $E \approx 0$, on peut simplifier l'expression de H en :

$$\hat{H} = \beta \vec{S} g \vec{B}_0 + D \hat{S}_z^2 \quad \text{[II-22]}$$

Dans l'expression ci-dessus, le terme constant $D \hat{S}_z^2 / 3$ a été omis, car il n'intervient pas dans les écarts entre niveaux de spin, et donc sur les propriétés RPE.

En bande X – c'est-à-dire à une fréquence autour de 9,5 GHz – le terme \hat{H}_{ZFS} est supérieur ou égal à \hat{H}_{Zeeman} , contrairement à la bande Q, où $\nu \approx 34 \text{ GHz}$.

L'Hamiltonien de spin peut se récrire :

$$\hat{H} = g_{\perp} \beta (\hat{S}_x B_{0x} + \hat{S}_y B_{0y}) + g_{\parallel} \beta \hat{S}_z B_{0z} + D \hat{S}_z^2 \quad \text{[II-23]}$$

avec B_{0x} , B_{0y} et B_{0z} les composantes du champ \vec{B}_0 dans le trièdre de référence x, y, z .

Dans le cas particulier où B_0 est parallèle à l'axe de symétrie z , ce qui correspond à $B_{0x} = B_{0y} = 0$ et $B_{0z} = B_0$, l'Hamiltonien se réduit à :

$$\hat{H} = g_{\parallel} \beta B_0 \hat{S}_z + D \hat{S}_z^2 \quad \text{[II-24]}$$

Et donc les énergies des états de spin sont données par :

$$E = g_{\parallel} \beta B_0 m_S + D m_S^2 \quad \text{[II-25]}$$

avec $m_S = 0, \pm 1$.

Ainsi, en l'absence de champ – c'est-à-dire pour $B_0 = 0$ –, les états de spin se séparent en deux niveaux correspondant respectivement à $m_S = 0$ et à $m_S = \pm 1$ (Figure II-19). Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, les états $m_S = \pm 1$ se séparent également en deux niveaux distincts. Dans le cas d'un champ parallèle à l'axe z , la variation en énergie des états $m_S = \pm 1$ est linéaire avec le champ magnétique, conformément à l'équation précédente. Pour cette orientation du champ, deux transitions RPE, $m_S = 0 \leftrightarrow m_S = 1$ et $m_S = 0 \leftrightarrow m_S = -1$, sont possibles, car elles suivent la règle de sélection $\Delta m_S = \pm 1$. Pour une orientation quelconque du champ \vec{B}_0 , les niveaux d'énergie ne varient plus linéairement avec

le champ et les positions des transitions RPE présentent une dépendance complexe à l'orientation du champ magnétique.

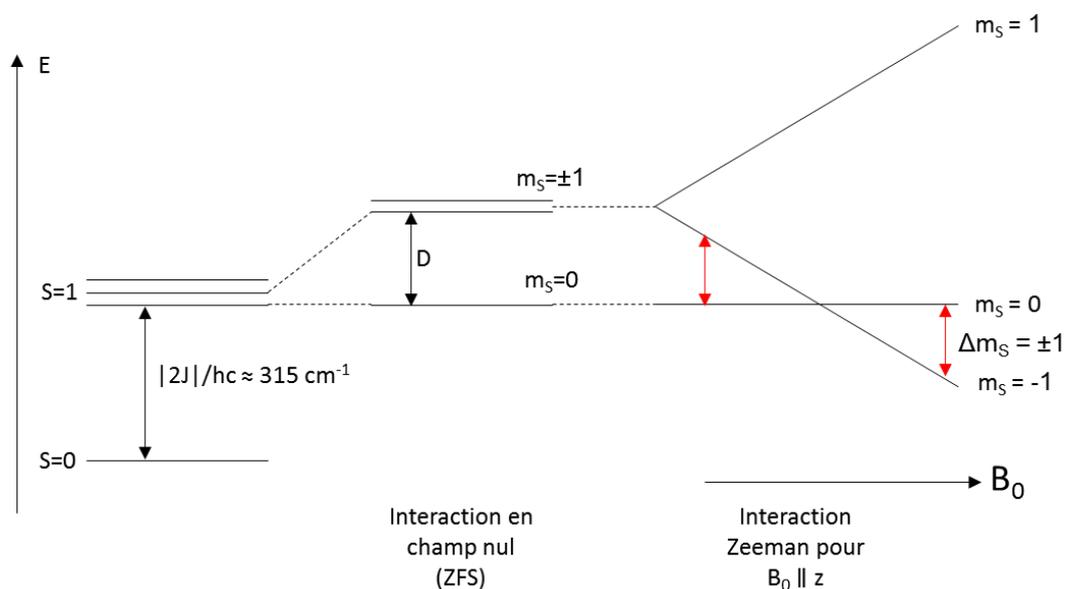


Figure II-19 : Diagramme des niveaux d'énergie, en champ nul (au centre) et en fonction du champ B_0 (à droite). Les flèches rouges représentent les transitions RPE, suivant les conditions de résonance ($\Delta m_S = \pm 1$).

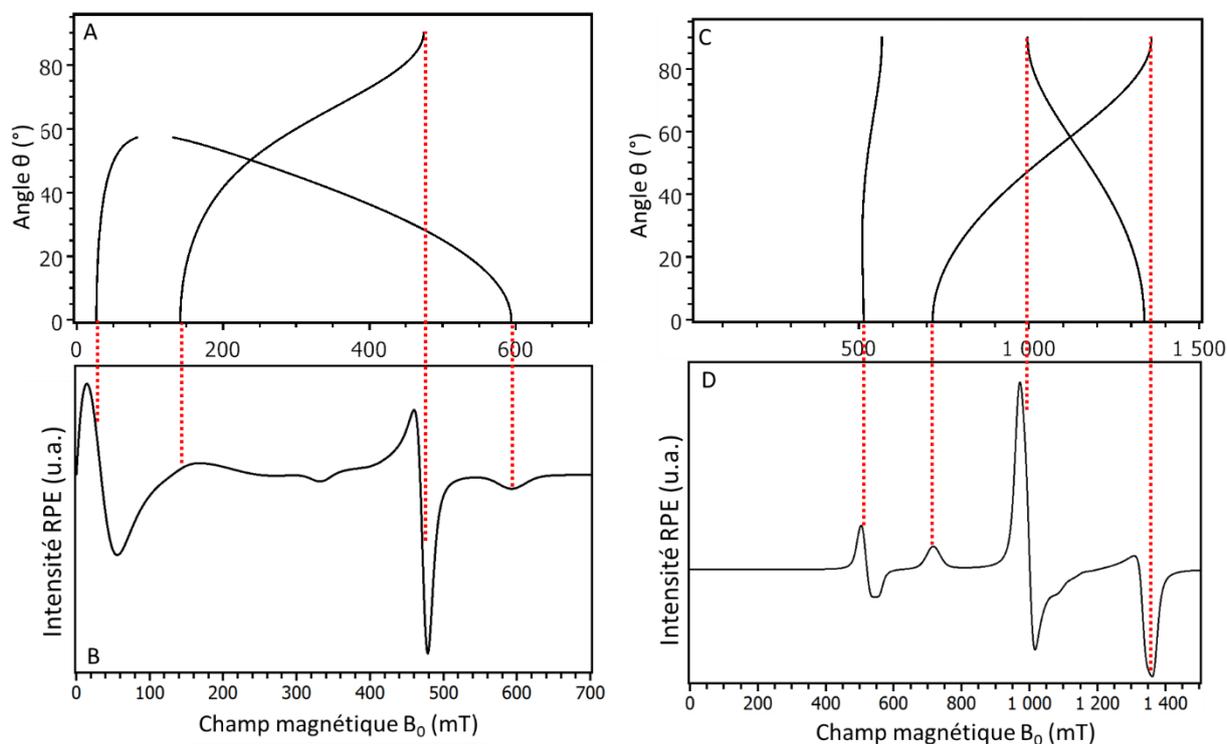


Figure II-20 : RPE du complexe bimétallique de Cu^{II} . A) Variations des transitions RPE en bande X ($\approx 9.5 \text{ GHz}$) en fonction de l'angle ϑ entre B_0 et l'axe de symétrie. B) Spectre RPE expérimental en bande X. C) Variations des transitions RPE en bande Q ($\approx 34 \text{ GHz}$). D) Spectre RPE expérimental en bande Q.

Cette dépendance dans le cas d'un complexe d'acétate de cuivre est représentée à la Figure II-20.A pour une expérience de RPE en bande X ($\nu \approx 9,5$ GHz) et sur la Figure II-20.C pour une expérience en bande Q ($\nu \approx 34$ GHz). Le spectre RPE d'un échantillon est la somme de toutes les orientations des complexes par rapport au champ magnétique. Là encore, comme on ne détecte que la dérivée du spectre d'absorption, seules les orientations extrêmes contribuent aux spectres. Ceux-ci sont représentés sur la Figure II-20.B pour la bande X et sur la Figure II-20.D pour la bande Q.

II.C.2.4.d. Paramètres expérimentaux

Les analyses en RPE ont été réalisées sur un spectromètre Bruker Elexsys E500 équipé en bande X ($\sim 9,5$ GHz) d'un résonateur Bruker 4122SHQE/0111 et en bande Q (~ 34 GHz) d'un résonateur Bruker ER5106 QTW. La détection synchrone est réalisée à une fréquence de modulation du champ magnétique de 100 kHz. L'amplitude de modulation est de 0,4 mT en bande X et 0,8 mT en bande Q. La puissance micro-onde est de 10 mW en bande X et 46 mW en bande Q. La fréquence micro-onde propre à chaque spectre sera indiquée dans la légende des figures présentées dans ce manuscrit.

L'acquisition et le traitement des données ont été effectués à l'aide du logiciel Bruker Xepr. Dans le cas des mélanges, pour chaque spectre le signal de la lame de verre a été soustrait, une correction de ligne de base a été appliquée, et la normalisation a été faite par rapport au signal du Fe^{III} contenu dans la lame de verre, utilisé comme référence. Les pigments seuls se présentant sous la forme d'une poudre, le signal du tube RPE vide a été soustrait de leurs spectres et une correction de la ligne de base a été appliquée. Tous les spectres ont été filtrés numériquement.

II.C.2.4.e. Simulation

La simulation des spectres RPE a été réalisée avec le logiciel Easyspin [Stoll et Schweiger 2006].

L'exploitation des spectres RPE ne peut se faire sans leur simulation, *via* l'introduction des différents paramètres présentés dans les parties précédentes : g_{\parallel} , g_{\perp} , A_{\parallel} , A_{\perp} , D et ΔB . Deux jeux de paramètres sont distingués pour chaque spectre, l'un pour le monomère lorsqu'il est présent, l'autre pour le dimère. Ces paramètres ont vocation à être comparés d'un échantillon à un autre, afin de relever les éventuelles différences pouvant apparaître lors du mélange du pigment avec l'huile, ou du vieillissement des échantillons.

II.C.2.5. Absorption UV-visible

Les mesures d'absorption UV-Visible ont été réalisées sur un spectrophotomètre UV-Vis-NIR Cary 6000i (Agilent), dans deux configurations différentes : les pigments, sous forme de poudre, ont été analysés en réflexion diffuse ; l'acquisition sur les films séchés d'huile et de mélanges s'est faite en transmission. La détection se fait avec un détecteur InGaAs. La largeur de bande spectrale est 1 nm ; la surface analysée représente un disque de rayon 1 mm.

II.C.2.6. Absorption des rayons X (Spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X : XANES)

II.C.2.6.a. Principe de la technique XAS

Cette technique analytique permet de caractériser l'ordre local dans un matériau, et ce même à une faible concentration. Il s'agit d'une technique élémentaire, chaque atome absorbant les rayons X à une énergie différente.

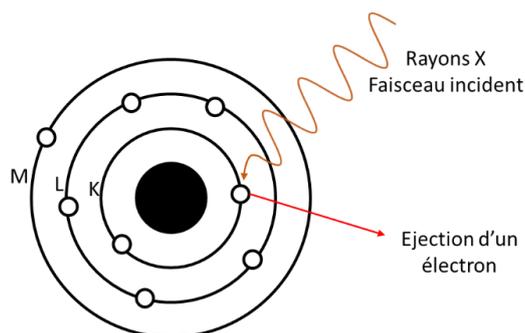


Figure II-21 : Schéma de principe de l'absorption des rayons X.

Le principe est basé sur l'absorption de photons X, provenant d'une source synchrotron, par un atome absorbant – le cuivre dans notre cas –, ce qui entraîne l'éjection d'un électron de cœur et laisse ainsi l'atome dans un état excité (Figure II-21). Ce processus n'a lieu que lorsque les photons incidents ont une énergie suffisamment élevée pour éjecter un électron de cœur, soit vers un niveau d'énergie supérieur vide ou partiellement occupé, soit vers le continuum. Dans le cas de XAS « au seuil K », l'électron éjecté provient de l'orbitale 1s de l'atome absorbant.

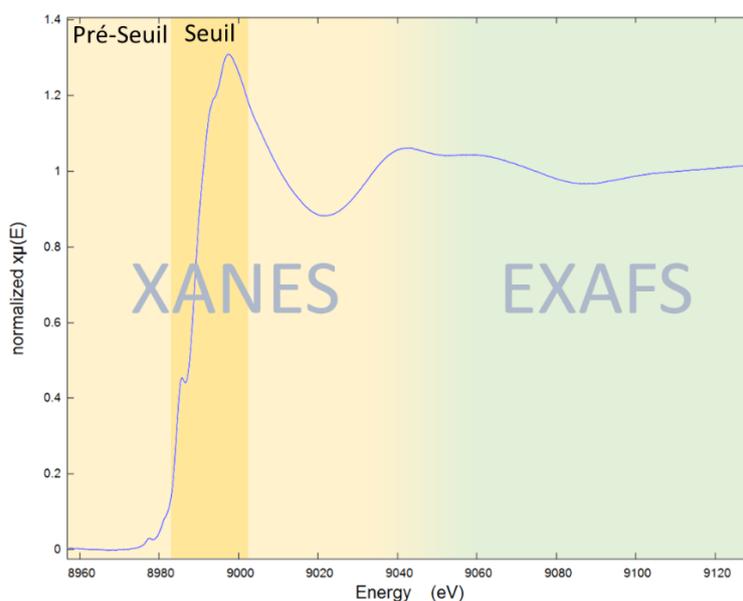


Figure II-22 : Exemple de spectre XAS, composé des régions XANES et EXAFS.

Le coefficient d'absorption μ , que l'on trace en fonction de l'énergie, dépend entre autres de l'énergie des rayons X incidents et du numéro atomique de l'atome absorbant. Le spectre XAS que l'on obtient est divisé en deux parties : le XANES – X-Ray Absorption Near Edge Structure – et l'EXAFS – Extended X-Ray Absorption Fine Structure. La partie XANES correspond à l'intervalle comprenant l'avant-seuil, le seuil et s'étend jusqu'à environ 50 eV après le seuil. L'EXAFS couvre la zone d'énergies allant de 50 eV jusqu'à 1000 eV après le seuil (Figure II-22).

i. XANES au seuil K du cuivre

Cette région du spectre regroupe les transitions pour lesquelles l'énergie est suffisamment élevée pour éjecter un électron 1s de l'atome de cuivre, tout en demeurant inférieure à l'énergie d'ionisation E_0 . Ces transitions s'effectuent ainsi de l'orbitale 1s de l'atome de cuivre vers les premiers niveaux vides ou partiellement remplis, non liants ou faiblement antiliants, auxquels participent les orbitales 3d du métal. Ces transitions 1s→3d ont lieu dans la région des énergies appelée « pré-seuil » (zone tout à gauche sur le spectre de la Figure II-22). L'intensité du pré-pic évolue en effet avec le remplissage de l'orbitale 3d : cette orbitale étant presque totalement remplie dans le cas des complexes de cuivre qui nous intéressent, la probabilité qu'une transition 1s→3d ait lieu est faible, ce qui entraîne la faible intensité du pré-pic. De plus, l'intensité du pré-pic dépend également de la géométrie du complexe. Comme la symétrie ponctuelle lève la dégénérescence des orbitales 3d, l'effet est différent selon que le complexe soit en géométrie octaédrique ou tétraédrique. En effet, dans un octaèdre, seules les orbitales 3d du métal participent aux niveaux moléculaires, alors que dans un tétraèdre ce sont les orbitales 3d et 4p. Or, au seuil K, seules les transitions vers des niveaux de symétrie p sont autorisées, à cause de la règle sur la parité. Ainsi, le pré-pic est plus intense pour un complexe tétraédrique que pour un complexe octaédrique. D'une manière plus générale, on peut dire que lorsque l'environnement de l'atome absorbant est centrosymétrique, le pré-pic est peu intense, et inversement.

La région suivante correspond au « seuil ». Il s'agit de la gamme des énergies – toujours inférieures à E_0 – pour lesquelles le coefficient d'absorption augmente fortement.

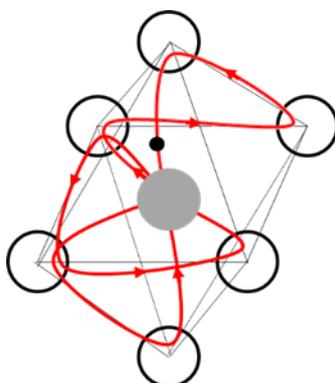


Figure II-23 : Schéma illustrant le phénomène de diffusion multiple. L'atome absorbant est représenté en gris. Les atomes voisins sont en blanc et le photoélectron en noir.

Les orbitales de valence partiellement remplies sont ainsi sondées par cette méthode. Le photoélectron est alors entraîné par les atomes environnants dans des phénomènes de diffusion multiple (Figure II-23), qui sont fortement influencés par la symétrie du site. Le libre parcours moyen du photoélectron est dans ce cas élevé.

Dans le cas où l'énergie est légèrement supérieure à E_0 , les transitions se font vers les états du continuum, et correspondent sur le spectre à toute la gamme d'énergie supérieure à celle du seuil. Dans ce cas, l'électron de cœur est éjecté vers le continuum, et l'absorption devient très intense et forme ainsi le pic de très forte intensité et faible largeur sur le spectre XAS, appelé la « raie blanche », suivi des oscillations qui constituent l'EXAFS.

Le spectre XANES constitue une empreinte du composé analysé, au voisinage de l'atome absorbant. Il permet en effet l'identification de phases en présence, le seuil se situant à une énergie différente selon l'atome absorbant, mais aussi la caractérisation de l'état d'oxydation de l'atome, grâce à la position du pré-pic et du seuil. La coordinance peut également être déterminée, en considérant l'aire sous le pré-pic.

ii. EXAFS au seuil K du cuivre

L'EXAFS correspond à la zone allant de 50 à 1000 eV après le seuil. Il représente l'intervalle d'énergie dans lequel l'électron de cœur est éjecté vers le continuum, avec une énergie cinétique importante.

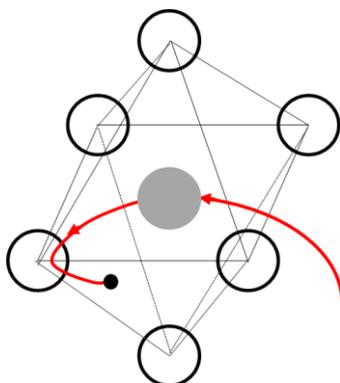


Figure II-24 : Schéma illustrant le phénomène de diffusion simple d'un photoélectron. L'atome absorbant est représenté en gris. Les atomes voisins sont en blanc et le photoélectron en noir.

Dans cette partie du spectre, le libre parcours moyen est faible. On sonde alors la structure locale autour de l'atome de cuivre. En effet, l'électron éjecté détecte des interférences avec lui-même, à cause de son implication dans des phénomènes de diffusion simple avec les atomes voisins de l'atome absorbant (Figure II-24). L'amplitude de l'absorption de l'électron ainsi rétrodiffusé sur l'atome de cuivre varie avec l'énergie, entraînant la formation d'oscillations sur le spectre.

iii. Aspects techniques de la spectroscopie XAS

Les rayons X sont produits grâce à une source de rayonnement synchrotron : un rayonnement électromagnétique est produit par l'accélération d'électrons. Un monochromateur est utilisé pour sélectionner une énergie E du faisceau incident de rayons X correspondant au seuil auquel on souhaite faire l'analyse, et la faire varier linéairement au cours de l'acquisition.

Plusieurs techniques de détection sont accessibles, en fonction de la nature du processus physique qui permet la mesure du signal d'absorption des rayons X : la transmission, la fluorescence, les électrons Auger et les électrons secondaires. La méthode utilisée dans le cadre de ce travail étant la fluorescence, les autres ne seront pas détaillées ici.

La détection par fluorescence consiste à « compter » les photons de fluorescence produits par désexcitation radiative du niveau excité de l'élément sondé. Il s'agit d'un phénomène directement proportionnel à l'absorption (Formule [II-26]), ce qui permet le tracé du spectre XAS.

$$\mu(E) \approx \text{cste} \cdot \frac{I_f}{I_0} \quad \text{[II-26]}$$

Avec μ le coefficient d'absorption, I_0 le flux de photons incident et I_f l'intensité de fluorescence [Lee et al. 1981]. La profondeur analysée par ce type de détection est de l'ordre de 100 nm.

II.C.2.6.b. Analyses au Synchrotron : ligne ID21

Les analyses d'absorption des rayons X ont été effectuées sur la ligne ID21 au synchrotron ESRF de Grenoble – European Synchrotron Radiation Facility (Figure II-25). Les spectres XANES ont été acquis au seuil K du cuivre, à 8979 eV. La ligne est équipée d'un monochromateur avec un cristal Si (220). La gamme d'énergie balayée s'étend de 8,96 à 9,15 eV – cette dernière énergie étant le maximum autorisé par la ligne ID21, c'est pourquoi seules les mesures en XANES ont été collectées, la gamme étant trop étroite pour la détection de l'EXAFS. Pour chaque spectre, l'acquisition se fait en 633 points, à raison de 0,1 s par point, avec un pas de 0,3 eV. La résolution théorique est de 0,8 eV.

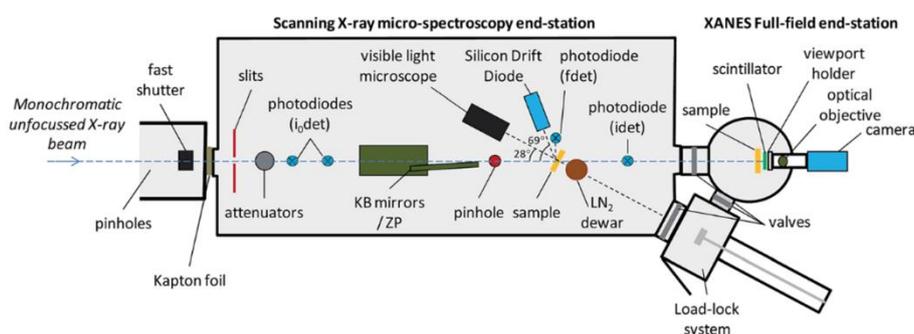


Figure II-25 : Schéma du montage de la ligne ID21 [Cotte et al. 2017].

Les deux modes macro- et microfaisceau ont été utilisés : dans le premier cas, pour les échantillons modèles uniquement, le flux de photons est de $3,56 \cdot 10^9$ photons. $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, pour une taille de faisceau de $0,4 \times 0,4$ mm^2 . En microfaisceau, le flux est de $3,3 \cdot 10^{14}$ photons. $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et la taille du faisceau de $0,9 \times 0,4$ μm^2 , permettant l'analyse à la fois des échantillons modèles et historiques.

La détection se fait en fluorescence à l'aide d'un détecteur SDD, l'échantillon se situant à 62° du faisceau incident et 28° du détecteur.

Au préalable de chaque acquisition en XANES, une cartographie de fluorescence des rayons X – XRF – est effectuée à une énergie de 9.15 keV, avec un pas de 1 ou 1,5 μm selon les cas, afin de connaître la répartition spatiale des éléments, et plus particulièrement du cuivre, et de pouvoir se repérer au sein de l'échantillon.

La préparation des échantillons modèles s'est révélée être une étape délicate pour les analyses en microfaisceau : il a été nécessaire de procéder à l'élaboration de lames minces par microtomie à froid – la température au sein de la cavité du cryostat est de -70°C en moyenne – afin de pouvoir découper proprement les échantillons ayant une consistance plutôt élastique à température ambiante. Les analyses en macrofaisceau ont été réalisées sur des fragments d'échantillons découpés à même la lame de verre à l'aide d'un scalpel, d'une taille d'environ 2x2 mm².

L'acquisition des données a été effectuée avec le logiciel Pymca, et le traitement a été fait conjointement sur les logiciels Pymca, développé par l'ESRF, et Athena, qui fait partie du pack Demeter pour le traitement de données XAS. Tous les spectres ont été calibrés sur une feuille de cuivre préalablement analysée, puis normalisés.

Les spectres des échantillons historiques étant très bruités, ils ont été rassemblés par groupes de spectres provenant de zones très proches et ayant la même allure, pour pouvoir être sommés et ainsi augmenter le rapport signal/bruit.

Il est à noter que nous supposons l'homogénéité des échantillons modèles : des zones aléatoires ont été analysées en macro- et en microfaisceau. Toutefois, rien ne nous assure que les échantillons altérés ne comportent pas encore localement des zones saines qui ont pu être sondées. Nous sommes conscients de cette possibilité, et gardons à l'esprit que cela peut justifier une éventuelle similitude observée entre spectres d'échantillons verts et bruns.

Compte tenu du grand nombre de spectres enregistrés pour les échantillons modèles comme pour les historiques, des groupes ont été formés, rassemblant ceux dont l'allure est identique, qui ont ensuite été sommés afin d'en augmenter le rapport signal/bruit.

II.C.2.6.c. Dégâts d'irradiation

Des tests en microfaisceau ont été réalisés dans le but de caractériser la photoréduction du Cu^{II} en Cu^I qui pourrait avoir lieu au cours de l'irradiation des échantillons sous le faisceau de rayons X. Pour ce faire, des cycles de 10 acquisitions ont été effectués sur des mêmes points : à raison de 63,3 s par spectre, cela revient à une exposition totale d'un peu plus de 10 min par point d'analyse de 0,9 x 0,4 μm^2 .

La comparaison des premier et dernier spectres de chaque cycle permet de mettre en évidence la croissance d'un signal entre 8985 et 8986 eV – selon les échantillons analysés –, attribué à la formation de Cu^I (Figure II-26).

Afin de tracer la courbe *Absorption* = $f(t)$, on enregistre l'absorption à énergie fixe : on se place à 8985,7 eV, pendant 240 s. Différents tests sont effectués, tout d'abord sans atténuateur, puis avec un atténuateur Al de 100 μm , et enfin un atténuateur Ti de 25 μm (Figure II-27). Les données sont normalisées par rapport à l'intensité de l'absorption enregistrée à E = 9150 eV – c'est-à-dire dans une zone d'énergie non touchée par la photoréduction : aucune modification n'est en effet détectée dans cette région du spectre.

La durée de 240 s n'étant pas suffisante pour atteindre un état stationnaire, il est difficile de calculer un pourcentage exact d'« endommagement ». Il est cependant certain que l'exposition au faisceau incident induit des transformations au niveau du complexe de cuivre. Cela étant, les modifications ainsi engendrées semblent n'avoir lieu qu'à une énergie d'environ 8986 eV, comme l'illustre la Figure II-26. Nous pouvons par conséquent estimer que l'exploitation du reste du spectre peut se faire sans crainte de tirer de fausses conclusions à propos de transformations que nous aurions nous-mêmes causées.

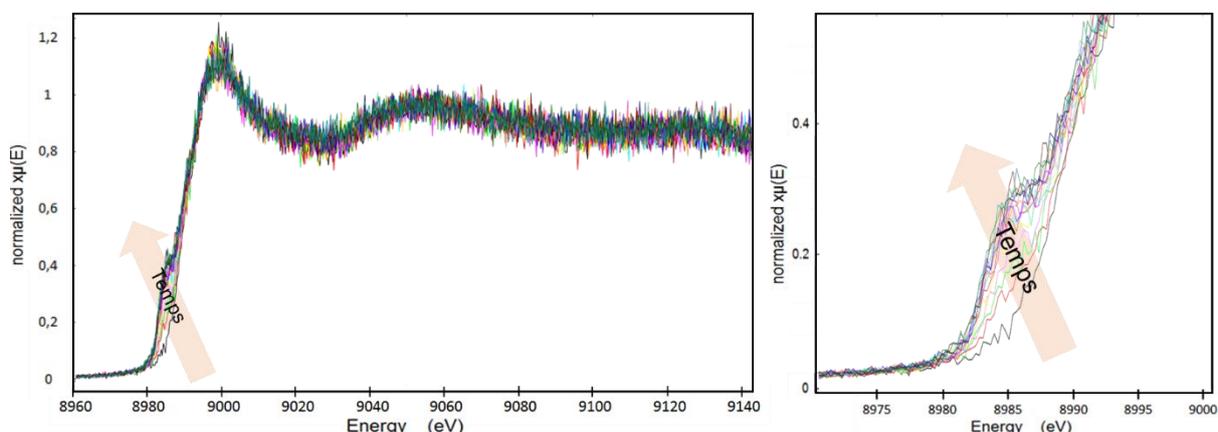


Figure II-26 : Spectres XANES enregistrés en un point de l'échantillon historique 3502. L'accumulation de plusieurs spectres en un même point permet d'observer la croissance d'un pic vers 8985 eV. A droite, agrandissement de ce pic, attribué à la formation de Cu^I.

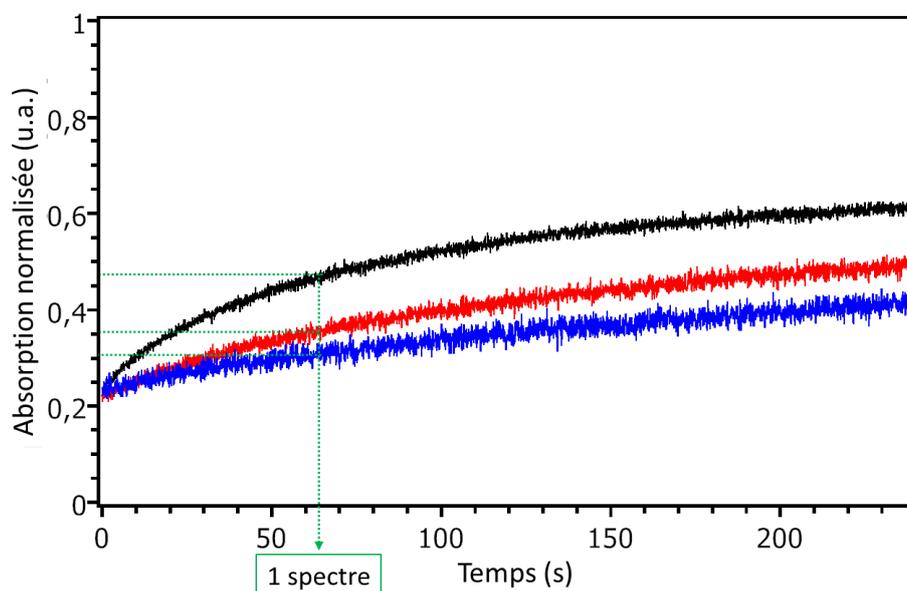


Figure II-27 : Evolution de l'absorption à $E = 8985.7$ eV au cours du temps. En noir, sans atténuateur ; en rouge, avec un atténuateur Al $100 \mu\text{m}$; en bleu avec un atténuateur Ti $25 \mu\text{m}$. Les pointillés indiquent le temps nécessaire à l'acquisition d'un spectre, et l'intensité du pic de Cu(I) formé correspondant.

Cette expérience nous sensibilise ainsi au fait que toute modification du signal s'opérant dans cet intervalle d'énergie [8985 eV ; 8986 eV] est à considérer avec retenue, car cela pourrait être aussi bien dû à l'altération de l'échantillon que nous souhaitons mesurer qu'à une réduction de Cu^{II} sous le faisceau.

II.C.2.6.d. Correction du phénomène d'autoabsorption

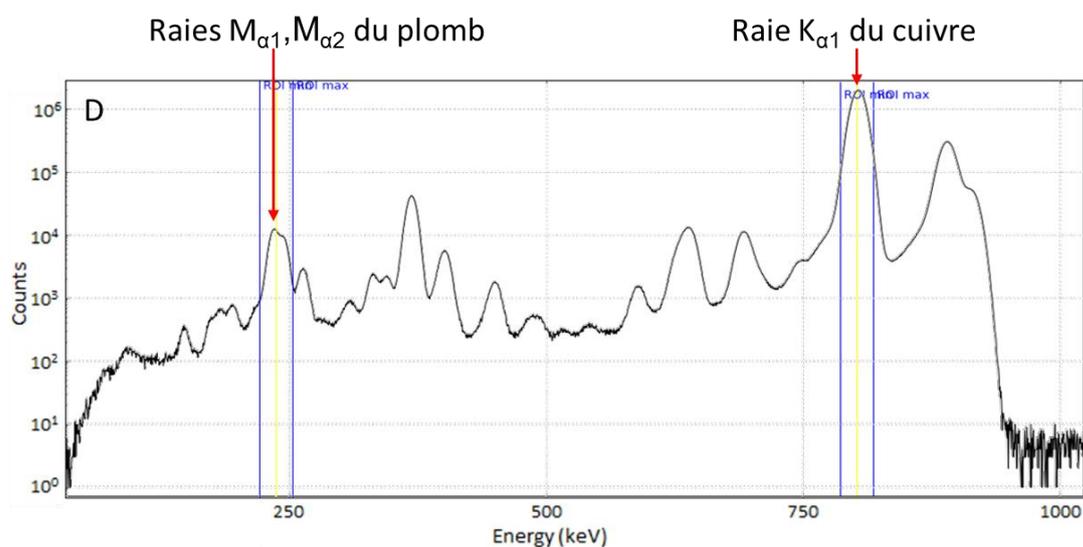
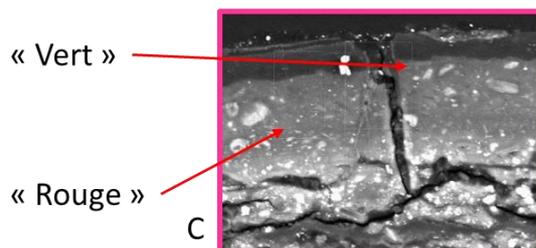
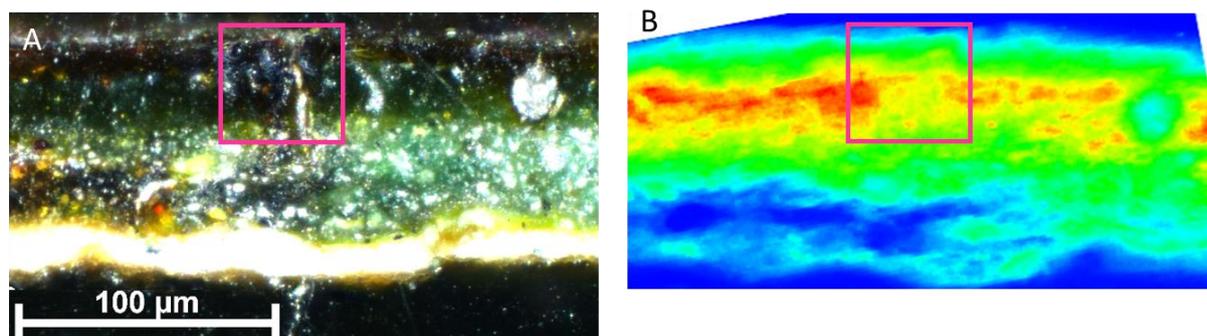
La raie blanche de certains spectres acquis dans des zones riches en cuivre des échantillons historiques semblant particulièrement aplatie, nous avons suspecté un phénomène d'autoabsorption, qui pourrait nous conduire à considérer deux spectres comme différents et qui, une fois corrigés, sont tout à fait similaires. En effet, lorsque la détection se fait en fluorescence, une approximation est faite : on suppose que le signal mesuré $\mu(E)$ est le rapport entre le signal de fluorescence et l'intensité du faisceau incident. Cependant cela n'est valable que dans le cas d'échantillons très dilués ou ayant une faible épaisseur. Dans le cas d'échantillons épais, par exemple des coupes stratigraphiques de prélèvements historiques, la profondeur de pénétration du faisceau incident est variable, et influe sur l'absorption détectée. Une zone riche en cuivre, dans le cas qui nous concerne, donne ainsi un spectre ayant une raie blanche très large et aplatie, alors que la raie blanche d'une zone où le cuivre est en faible concentration est plus fine et intense. Cette allure modifiée de la raie blanche a des répercussions sur la position du seuil et des signaux qui apparaissent entre le pré-pic et la raie blanche.

Afin de limiter les effets de ce phénomène, le logiciel Athena propose un algorithme capable de corriger les spectres, à condition de lui indiquer la composition de l'échantillon et la géométrie du système expérimental.

Cette géométrie étant connue – 62° d'angle entre le faisceau incident et l'échantillon, 28° entre l'échantillon et le détecteur –, le protocole suivant a été mis en place pour la détermination, pour chaque spectre, de la composition des échantillons historiques (Figure II-28) :

- 1- On relève dans les cartographies XRF du cuivre, acquises avant chaque analyse XANES, différentes zones identifiées par une couleur correspondant à la concentration en cuivre – allant du bleu pour des zones de faible concentration au rouge pour des zones très riches en cuivre. Afin de simplifier le processus, on suppose que sur une cartographie XRF, la composition de l'échantillon est constante pour chaque couleur.
- 2- Un spectre XRF est extrait de chaque zone de couleur, afin de relever l'aire du pic de cuivre.
- 3- La composition exacte en % massiques de certaines zones analysées en XANES est obtenue par l'analyse au MEB/EDS effectuée au préalable sur quelques échantillons.
- 4- Les quelques points pour lesquels la composition est connue – en général deux ou trois points – permettent ensuite de tracer la droite *Composition en % massiques = f(aire du pic)* et d'utiliser son équation pour obtenir la composition des zones restantes.

Les étapes 2- à 4- sont également appliquées au cas du plomb ; le cuivre et le plomb sont en effet les deux éléments présents à la plus forte concentration dans les échantillons historiques. Des tests de correction ont été faits, prenant en compte les autres éléments présents – Al, Si, K, Ca... –, sans qu'il y ait d'effet sur l'allure des spectres. Nous pouvons ainsi nous contenter de considérer seulement le cuivre et le plomb.



E

Zone XRF ("couleur")	Zone XRF (aire sous la courbe, unités arbitraires)	Composition EDS (%massique)	Composition calculée (%massique)
Red	243791,50	48,30	46,89
Orange	204487,50		39,17
Yellow	161158,50		30,65
Green	124001,00	17,27	23,35
Light Blue	66498,00	16,65	12,06
Dark Blue	10268,50		1,01

Figure II-28 : A) Image au microscope optique d'une partie de l'échantillon 3661. B) Cartographie XRF du cuivre. Les couleurs représentent la concentration en cuivre : de bleu – faible concentration – à rouge – forte concentration. C) Image au MEB/EDS de la zone encadrée des images A) et B). Les flèches indiquent les emplacements pour lesquels la composition est connue, correspondant à une zone verte ou rouge de la cartographie B). D) Spectre XRF du point de la zone « rouge » marqué par la flèche sur l'image C). E) Tableau récapitulatif des données concernant le cuivre Cu, extraites au cours des différentes étapes du protocole.

La concentration en oxygène est fixée à 35 % pour tous les échantillons ; la variation de cette concentration, faible d'un échantillon à un autre, n'a pas d'influence non plus sur la correction. La normalisation des spectres se fait avant correction.

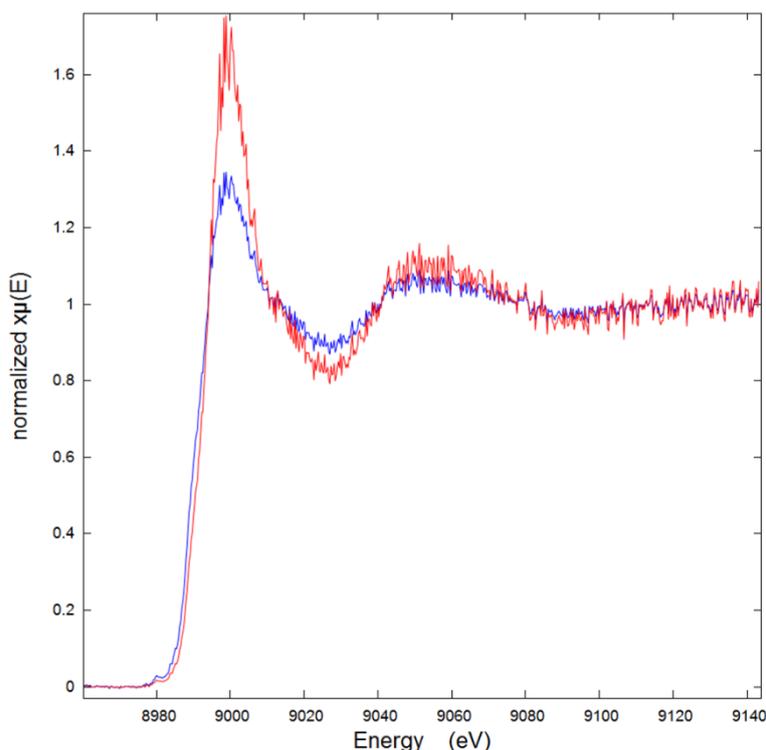


Figure II-29 : Spectres XANES d'une zone orange de l'échantillon 3661. En bleu, le spectre avant correction d'autoabsorption ; en rouge, le spectre après correction.

La correction du phénomène d'autoabsorption a ainsi pour conséquences l'affinement de la raie blanche et l'augmentation de son intensité, comme illustré à la Figure II-29, permettant alors de mieux distinguer les éventuelles modifications qui peuvent avoir lieu dans la région du seuil, comme nous le verrons dans le Chapitre IV.

II.C.2.7. Comparaison des différentes spectroscopies utilisées

Afin de cerner le type d'information que nous pourrions obtenir, il est utile de comparer les techniques spectroscopiques en termes de résolution – précision de l'information –, de sensibilité – limite de détection – et de risque de modification du système que l'on étudie – perte d'information et endommagement. Cette comparaison, dans le cas de notre étude, est résumée dans le Tableau II-3.

Les différentes techniques utilisées dans ce travail impliquent des photons incidents dont l'énergie varie sur au moins 8 ordres de grandeurs. Elles sont classées de la manière suivante, de la plus faible à la plus forte énergie de photon : tout d'abord la RPE, qui sonde l'environnement des spins électroniques ; puis viennent l'absorption infra-rouge, qui sonde les vibrations moléculaires, les spectroscopies visible-UV en absorption et en émission, qui sondent l'interaction des électrons de valence avec leur l'environnement, auxquelles il faut ajouter la spectroscopie Raman qui sonde les

vibrations moléculaires par diffusion inélastique de la lumière visible ; enfin, la spectroscopie d'absorption X, qui utilise les électrons de cœur pour sonder l'environnement des atomes.

Domaine spectroscopique	RPE	Infra-rouge	Visible-UV	XAS
Energie des photons incidents (eV)	$\approx 10^{-4}$	0,05 à 0,5	1 à 4	≈ 9000
Résolution (eV)	$\approx 10^{-7}$	$\approx 10^{-2}$	≈ 0.1	≈ 1
Type d'interaction (sensibilité)	Dipolaire magnétique (faible)	Dipolaire électrique (bonne)	Dipolaire électrique (moyenne à bonne)	Dipolaire électrique (bonne)
Risque d'endommagement	Aucun	Aucun	A partir de ≈ 3 eV	Important

Tableau II-3 : Comparaison des techniques spectroscopiques utilisées dans le cadre du présent travail.

La résolution d'une spectroscopie peut être estimée par la plus petite largeur de raie expérimentale ou le plus petit éclatement de raie observable. En classant les spectroscopies par énergie d'excitation croissante, leur résolution décroît sur au moins 7 ordres de grandeur dans le cas des vertes au cuivre, avec la RPE pour la plus grande résolution – 10^{-7} eV – et l'absorption X pour la plus faible – de l'ordre de l'eV.

La sensibilité, qui détermine les seuils de détection, dépend du type d'interaction du rayonnement incident. L'interaction du rayonnement électromagnétique avec la matière est induite soit par le champ électrique oscillant E – transitions dipolaires électriques –, soit par le champ magnétique oscillant B – transitions dipolaires magnétiques.

L'intensité de l'interaction dipolaire électrique – c'est-à-dire dans les cas de l'IR aux rayons X –, est de l'ordre de $(eaE)^2$, alors que celle de l'interaction dipolaire magnétique, dans le cas de la RPE, est de l'ordre de $(eSB/m)^2$, avec m la masse de l'électron, e sa charge, S le spin et a l'ordre de grandeur de la liaison chimique.

Sachant que $E/B = c$, avec c la vitesse de la lumière, et que le spin $S = \hbar/2$, le rapport des intensités des transitions dipolaires électriques et des transitions RPE est donc théoriquement de l'ordre de :

$$\frac{\text{Dipol.électr}}{\text{RPE}} \approx \frac{(mca)^2}{\hbar^2} \approx 10^5 \quad \text{[II-27]}$$

Avec \hbar la constante de Planck réduite – $\hbar/2\pi$ – et $a \approx 10^{-9}$ m. Ainsi la RPE est en principe considérablement moins sensible que les autres techniques d'un facteur $\sim 10^5$. Malgré tout, le système de détection utilisé en RPE compense largement la faiblesse de l'énergie échangée et il est aisé de détecter des espèces paramagnétiques en concentration volumique de l'ordre de 0,01 %. Dans le cas des techniques utilisées dans cette thèse, nous pouvons donc considérer qu'elles ont des sensibilités relativement comparables.

L'énergie des photons incidents, une fois absorbée par les atomes et les molécules, peut être à l'origine de modifications des espèces que nous souhaitons étudier. Si cette énergie absorbée est suffisante pour ioniser un atome ou rompre une liaison chimique, l'information apportée par la spectroscopie

est d'autant plus altérée que ces évènements parasites sont nombreux. Les énergies électroniques E_{el} mises en jeu sont de l'ordre de $E_{el} \approx \hbar^2/ma^2 \approx \text{eV}$. Il suffit donc de quelques eV pour induire un changement d'état d'oxydation d'un ion de transition ou pour rompre une liaison chimique. Ainsi les spectroscopies RPE et FTIR, qui impliquent des photons d'énergie inférieure à 0,5 eV, n'induisent pas de modification chimique de la matière étudiée. Le risque de modification sous le faisceau incident est par contre important dans le cas de l'absorption des rayons X – les photons ont une énergie de 9000 eV –, comme illustré sur les Figure II-26 et Figure II-27, montrant la réduction des Cu^{II} en Cu^{I} sous le faisceau X.

Les spectroscopies UV-visible mettant en jeu des photons d'énergie de l'ordre de 1 à 4 eV environ, les modifications sont peu probables tant que les transitions dans le visible s'effectuent entre états localisés, ce qui est le cas des orbitales d du métal (à l'origine de la couleur des verts au cuivre). Les modifications deviennent possibles dès lors que les transitions dans le proche UV impliquent un transfert électronique entre un ligand et le métal voisin. Nous verrons au Chapitre V que l'excitation vers 3 eV (limite violet-UV) du transfert de charge ligand-métal (LMCT) des verts au cuivre induit des changements structuraux des complexes de cuivre. Ceci implique que même un éclairage prolongé par la lumière naturelle est susceptible d'induire des modifications des pigments, et d'être un des facteurs à l'origine du brunissement des verts au cuivre, comme nous le verrons au Chapitre V.

Le cas de la spectroscopie Raman, peu utilisée dans ce travail, est particulier dans le sens où elle fait intervenir la diffusion inélastique de la lumière visible – le faisceau incident est un laser. Le dépôt d'énergie est donc très faible, ainsi que l'endommagement si le matériau est transparent à la longueur d'onde du laser. En revanche si la matière absorbe partiellement le rayonnement incident, les phénomènes d'endommagement peuvent être importants.

Chapitre III

Chapitre III – Altération des pigments verts à base de cuivre dans les œuvres historiques

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'état d'altération des échantillons historiques du corpus présentés dans le Chapitre II, et plus précisément leur stratigraphie et l'influence que celle-ci peut avoir sur leur altération. Ces résultats ont été obtenus grâce à des observations au microscope optique et au microscope électronique à balayage couplé à un détecteur à dispersion d'énergie. L'évolution des échantillons au cours du temps a pu être suivie en comparant les observations faites au cours de cette étude à celles réalisées lors du prélèvement et renseignées dans des rapports d'analyse disponibles dans la base de données du C2RMF. La dernière partie de ce chapitre est constituée des « fiches d'identité » de six échantillons, sélectionnés parmi les échantillons du corpus pour leur représentativité, et qui seront étudiés plus en détail dans le Chapitre IV.

Les 106 échantillons provenant des 62 œuvres du corpus n'ont pas tous été analysés au microscope optique et au microscope électronique à balayage. D'une part, certains échantillons n'étaient pas accessibles au moment de cette étude. D'autre part, il n'aurait pas été réalisable de tous les analyser minutieusement dans le temps qui nous était imparti. C'est pourquoi le corpus initial a été réduit pour les analyses à un total de 29 œuvres, représentant 54 échantillons, parmi lesquels 28 sont altérés. Ces échantillons ont été sélectionnés pour leur représentativité concernant le problème du brunissement qui nous occupe dans ce projet : le corpus réduit est toujours composé d'échantillons altérés et d'autres non. Certains ont été choisis car ils proviennent d'une même œuvre mais ont un état d'altération différent ; quelques-uns sont constitués d'une seule couche de pigments verts à base de cuivre, d'autres en contiennent plusieurs. Les échantillons se répartissent sur les XV^e, XVI^e et XVII^e siècles (voir les Tableaux A-6 et A-7 en Annexe 7).

III.A. Description des couches contenant les verts au cuivre

Un aperçu général de l'état des échantillons historiques est obtenu par leur observation au microscope optique. On peut ainsi détecter les couches d'intérêt, les situer dans la stratigraphie et accéder à une première estimation de leur état d'altération. Des analyses au MEB/EDS ont également été effectuées sur dix-neuf échantillons représentatifs, afin de connaître la composition des couches contenant les pigments verts au cuivre.

De façon évidente, mais qui mérite d'être soulignée, le brunissement touche seulement les couches contenant ces pigments verts. Ces couches sont alors soit complètement brunes, soit composées de taches brunes au milieu de la couche verte. Différentes typologies d'altération ont ainsi pu être mises en évidence : les couches contenant les pigments au cuivre peuvent en effet être totalement ou bien seulement partiellement altérées.

III.A.1. Morphologie des couches contenant les verts au cuivre

Vingt-six échantillons du corpus réduit ne présentent pas d'altération : les couches d'intérêt ont gardé leur coloration verte en vieillissant (exemples B) et C) de la Figure III-1). S'ils n'ont pas été touchés par le phénomène de brunissement, ces échantillons sont tout de même d'une grande importance, car ils sont la preuve que le brunissement n'est pas systématique, et ne peut en aucun cas être considéré comme une généralité. D'autre part, ils constituent une base de référence, puisqu'ils datent de la même époque que ceux qui ont subi une altération ou un changement chromatique.

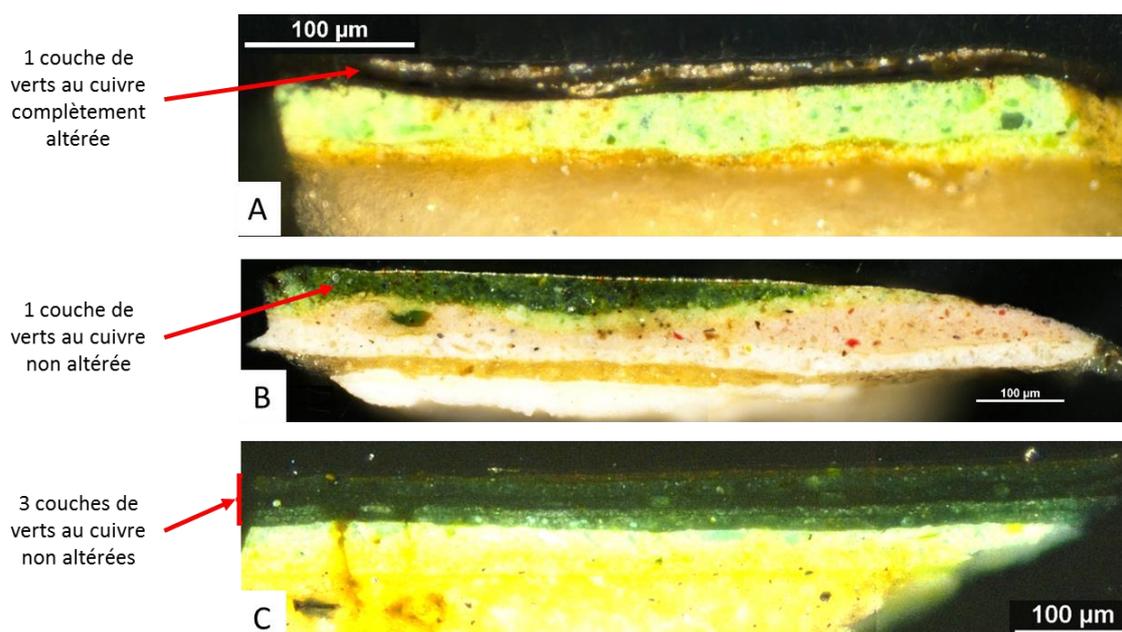


Figure III-1 : A) Exemple d'un échantillon historique dont la couche de verts au cuivre est totalement altérée : Pietà de Villeneuve-lès-Avignon, d'Enguerrand Quarton (v. 1455), Musée du Louvre. La couche de verts au cuivre a une épaisseur de 50 µm. B) et C) Exemples d'échantillons historiques dont les couches de verts au cuivre n'ont subi aucune altération. B) Sainte Famille, dite « Grande Sainte Famille de François 1^{er} », de l'atelier de Raphaël et Giulio Romano (1518), Musée du Louvre. L'épaisseur de la couche de verts au cuivre est 60 µm. C) Pietà, d'Andrea Solario (1503), Musée du Louvre. Les trois couches de verts au cuivre ont pour épaisseur, de la couche inférieure à la couche supérieure, de 35, 10 et 15 µm.

Les couches totalement altérées sont reconnaissables par leur teinte brune, qu'il s'agisse de couches picturales ou bien de glacis, comme le montre l'exemple A) de la Figure III-1.

Dans le cas de couches altérées partiellement, on distingue des zones brunes de taille variable au sein des couches vertes contenant les pigments au cuivre.

Lorsque plusieurs couches de vert au cuivre se superposent, les manifestations d'altération – taches brunes pour une altération partielle, ou bien totalité de la couche – apparaissent systématiquement sur les couches les plus proches de la surface, comme l'illustrent les Figure III-2 et Figure III-3. En aucun cas un échantillon ayant ses couches les plus supérieures non altérées ne présente d'altération sur une couche inférieure. **Le phénomène de brunissement semble ainsi se développer de la surface vers les couches inférieures.**

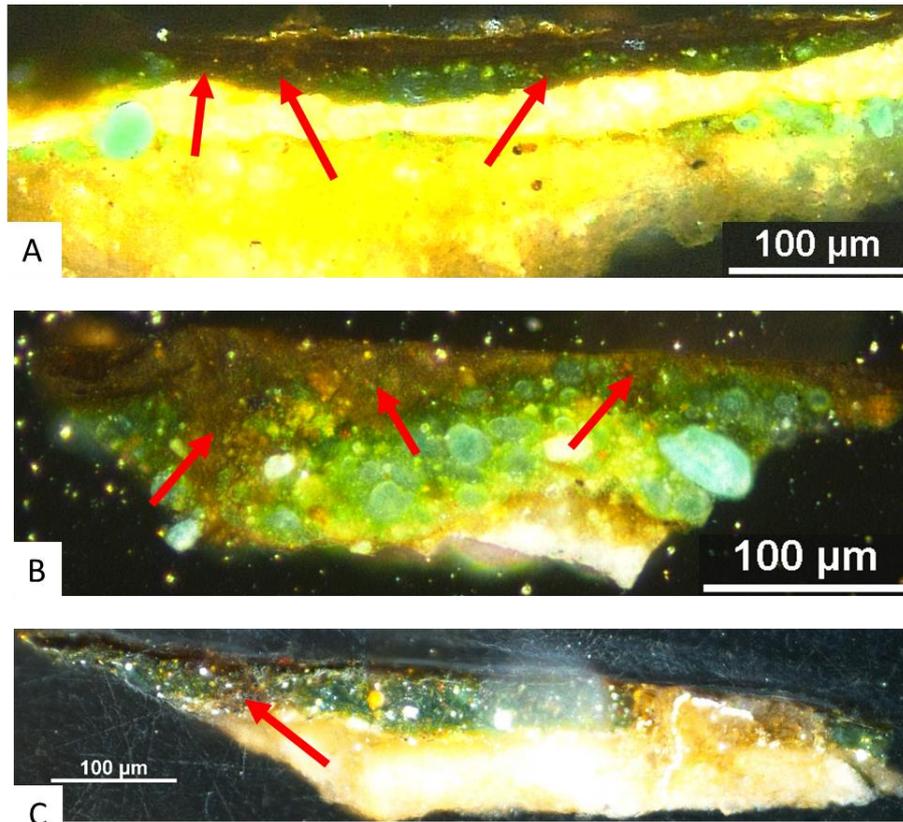


Figure III-2 : Exemples d'échantillons historiques dont les couches vertes sont altérées seulement en partie. Les zones altérées, sous forme de taches brunes, sont indiquées par les flèches rouges. A) La flagellation, Retable de Saint Etienne, du Maître d'Uttenheim (1470), Musée Anne de Beaujeu, Moulins. L'épaisseur de la couche concernée est de 25 µm. B) Pietà, ou déposition de croix, de Jean Fouquet (1420-1481), Eglise de Nouans-les-Fontaines. La couche altérée partiellement a une épaisseur de 25 µm. C) Vierge de la Pitié, Puy d'Amiens, Anonyme (1503), Thermes de Cluny, Musée national du Moyen-Âge, Paris. La couche de verts au cuivre a une épaisseur de 40 µm.

Qu'elles soient vertes ou brunes, les couches qui nous intéressent dans cette étude ont une épaisseur comprise entre quelques micromètres et 150 µm. La répartition de l'épaisseur de ces couches en fonction de leur état d'altération se trouve dans la Figure III-4, et les épaisseurs moyennes dans le Tableau III-1.

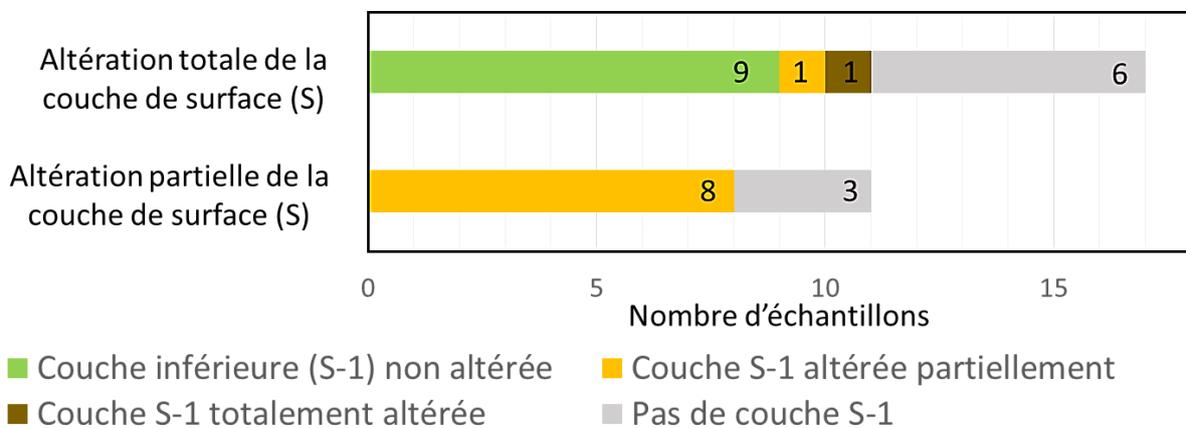


Figure III-3 : Répartition des échantillons altérés selon la configuration de leurs couches. La couche S-1 est la couche sous-jacente à la couche superficielle. « Pas de couche S-1 » signifie que l'échantillon ne possède qu'une seule couche contenant des verts au cuivre (la couche de surface).

Il est à noter que ces deux figures regroupent les résultats relevés sur toutes les couches contenant nos pigments d'intérêt : plusieurs couches peuvent provenir d'un même échantillon. D'autre part, la mesure de l'épaisseur des couches est seulement indicative de l'état de l'échantillon au moment de son analyse : les épaisseurs peuvent en effet être quelque peu modifiées à cause de différents polissages qui peuvent être effectués au cours de l'histoire de l'échantillon.

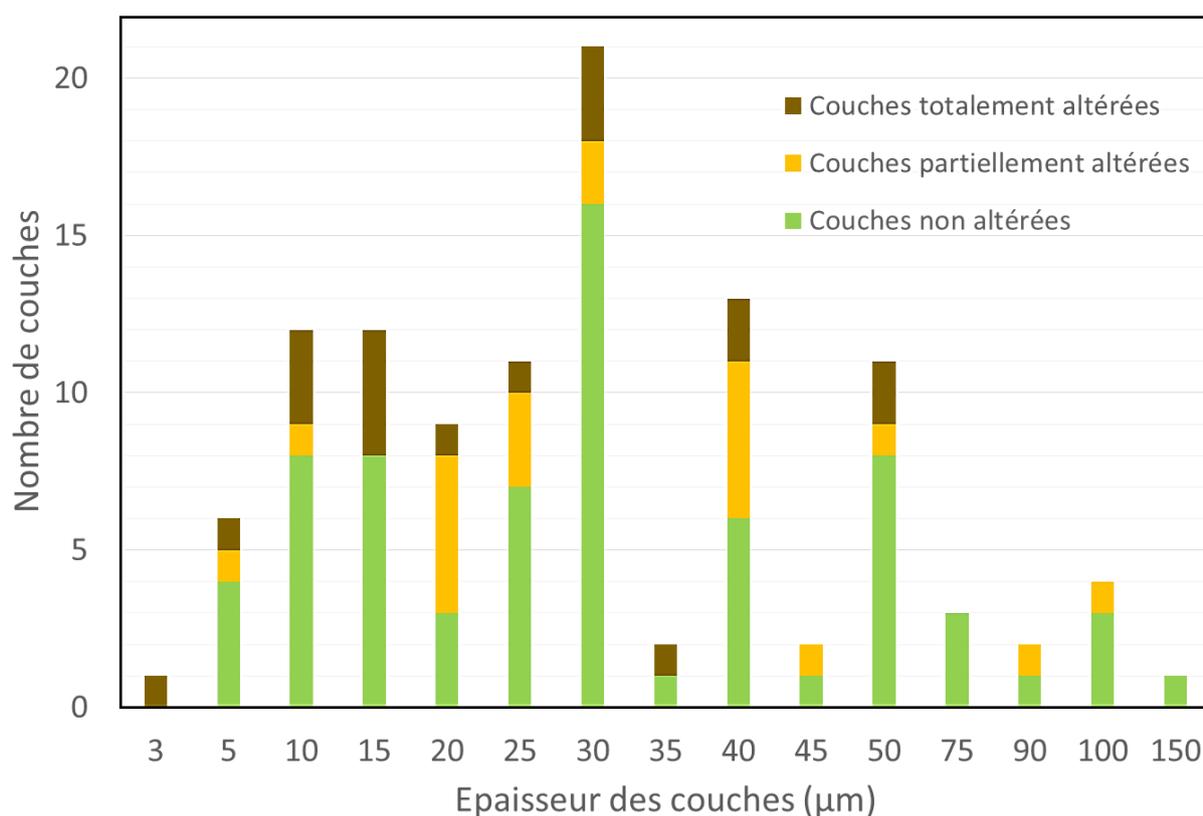


Figure III-4 : Répartition de toutes les couches contenant des verts au cuivre des 54 échantillons, en fonction de leur épaisseur et de leur état d'altération. Les couches totalement altérées sont au nombre de 19, 21 sont partiellement altérées et 70 ne sont pas du tout altérées.

Au regard de ces résultats, **il semble que l'altération totale touche préférentiellement des couches plutôt fines**. En effet, l'épaisseur moyenne de ces couches est inférieure à celle des couches non altérées et altérées en partie. Les couches de faible épaisseur sont ainsi plus enclines à être totalement altérées que celles dont l'épaisseur est supérieure à 50 µm.

	Toutes les couches	Couches non altérées	Couches partiellement altérées	Couches totalement altérées
Epaisseur moyenne des couches (µm)	32	33	35	24

Tableau III-1 : Epaisseur moyenne des couches des 54 échantillons observés au microscope optique.

Un examen minutieux des échantillons a mené à **l'observation de fissures au sein des couches touchées par le brunissement**. Certaines sont visibles sur les images optiques (Figure III-5), d'autres ne se discernent que grâce au microscope électronique à balayage (Figure III-6).

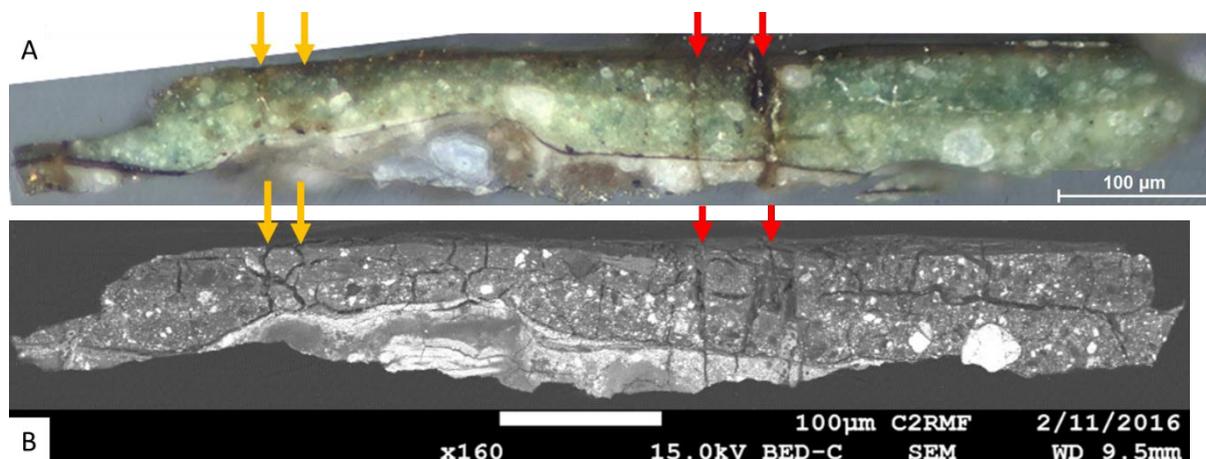


Figure III-5 : Pietà, ou déposition de croix, de Jean Fouquet (1420-1481), Eglise de Nouans-les-Fontaines. A) Image au microscope optique d'un échantillon de ce tableau. B) Image MEB-FEG du même échantillon. Les flèches indiquent les fissures le long desquelles se propage le brunissement : en rouge, les fissures où le brunissement est déjà avancé ; en orange, celles où le brunissement est seulement superficiel.

Ces fissures sont presque systématiquement présentes, à la fois dans les zones brunes des échantillons partiellement altérés et dans les couches complètement brunes : seuls deux échantillons altérés du corpus ne contiennent pas de fissure visible au microscope optique. L'observation au MEB pourrait éliminer le doute qui subsiste quant à la présence de fissures.

	Présence de fissure	Aucune fissure	Total
Nombre total d'échantillons	35	19	54
Echantillons altérés	26	2	28
Echantillons non altérés	9	17	26

Tableau III-2 : Répartition des échantillons selon la présence de fissures dans les couches contenant les verts au cuivre.

Le Tableau III-2 résume les statistiques sur la présence des fissures dans les 54 échantillons du corpus qui ont été observés au microscope optique, et au MEB/EDS pour certains.

La présence quasi-systématique de fissures dans les zones altérées permet de supposer qu'elles jouent un rôle dans la propagation du phénomène de brunissement. En effet, l'altération semble se développer à la fois à partir de la surface et par ces fissures.

La progression du brunissement se ferait ainsi de différentes manières : selon un front d'altération, latéralement aux fissures, et/ou le long de ces fissures vers les couches inférieures.

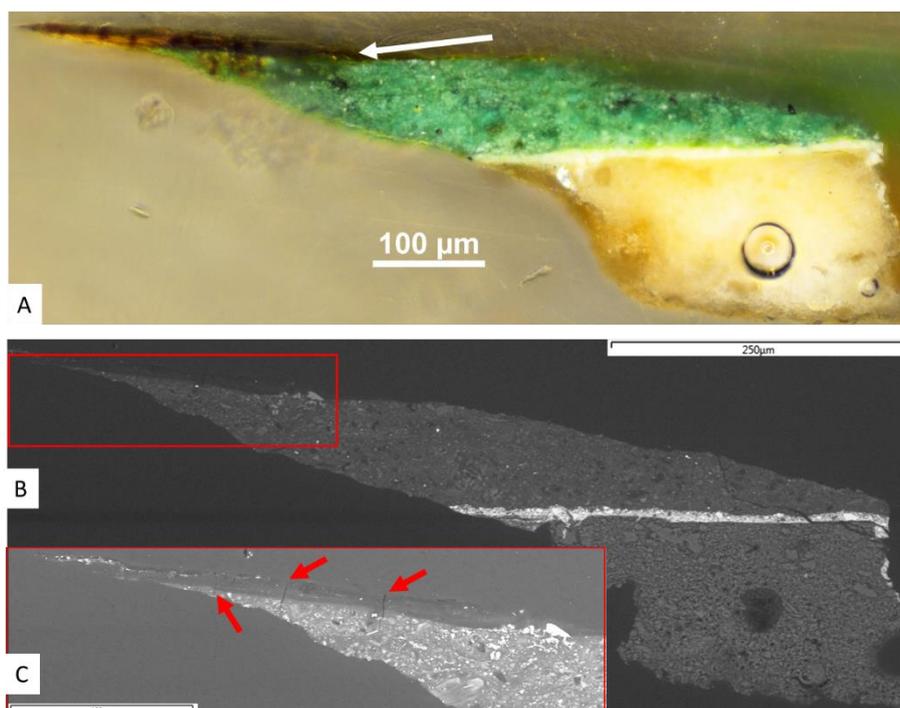


Figure III-6 : A) Image au microscope optique d'un échantillon du Portrait de Charles VII, de Jean Fouquet (1420-1481), Musée du Louvre. La couche supérieure indiquée par la flèche blanche est une couche de glacis au résinate de cuivre, complètement brunie. B) Image MEB-FEG du même échantillon. C) Agrandissement de la zone encadrée en rouge de B). Les flèches rouges indiquent les fissures présentes au sein de la couche complètement altérée de résinate de cuivre.

Il est à noter que des fissures sont parfois observées également dans des échantillons n'ayant subi aucun brunissement – c'est le cas de 9 échantillons sur les 54 observés. Les fissures ne sont ainsi pas systématiquement synonymes de brunissement. En revanche, elles pourraient correspondre au premier signe annonciateur de l'altération des couches contenant des verts au cuivre.

III.A.2. Stratigraphie des échantillons historiques

Les échantillons historiques sont des systèmes complexes, multicouches, parfois incomplets, provenant d'œuvres dont l'histoire n'est pas toujours connue. L'étude de leur stratigraphie est primordiale pour essayer de comprendre comment les couches se superposent et quelles interactions peuvent avoir lieu entre les matériaux. De plus, cela aide à avoir une meilleure connaissance de la palette du peintre, ces derniers ayant souvent recours à des mélanges afin d'obtenir les nuances voulues.

Des auteurs anciens ayant mis en garde contre une potentielle incompatibilité des verts au cuivre avec d'autres pigments [Cennini 1437; De Mayerne 1620; Pernety 1757; De Piles 1766], il est intéressant de confronter notre corpus à ces hypothèses. D'autre part le rôle protecteur du vernis, comme le suggérait De Vinci [De Vinci 1811], est discuté au regard des œuvres auxquelles nous avons eu accès.

III.A.2.1. Composition des couches de vert au cuivre

L'analyse ponctuelle et cartographique par FEG-MEB/EDS des couches picturales et des glacis contenant des verts au cuivre d'une douzaine d'échantillons dans différents états d'altération a tout d'abord permis de mettre en avant la présence systématique de cuivre, aussi bien dans les zones brunes que dans celles non altérées.

La présence d'autres pigments que les verts au cuivre a été établie dans la majorité des cas par observation au microscope optique (Figure III-7), et en relevant les informations accessibles dans les rapports d'analyse rédigés lors du prélèvement des échantillons. Pour les quelques échantillons analysés au MEB/EDS, les proportions exactes des éléments constitutifs de ces pigments en mélange avec l'acétate ou le résinate de cuivre ont pu être obtenues. Il est à noter que les proportions relatives de chaque élément sont variables d'un échantillon à un autre, selon les mélanges effectués par les peintres au moment de la réalisation de l'œuvre.

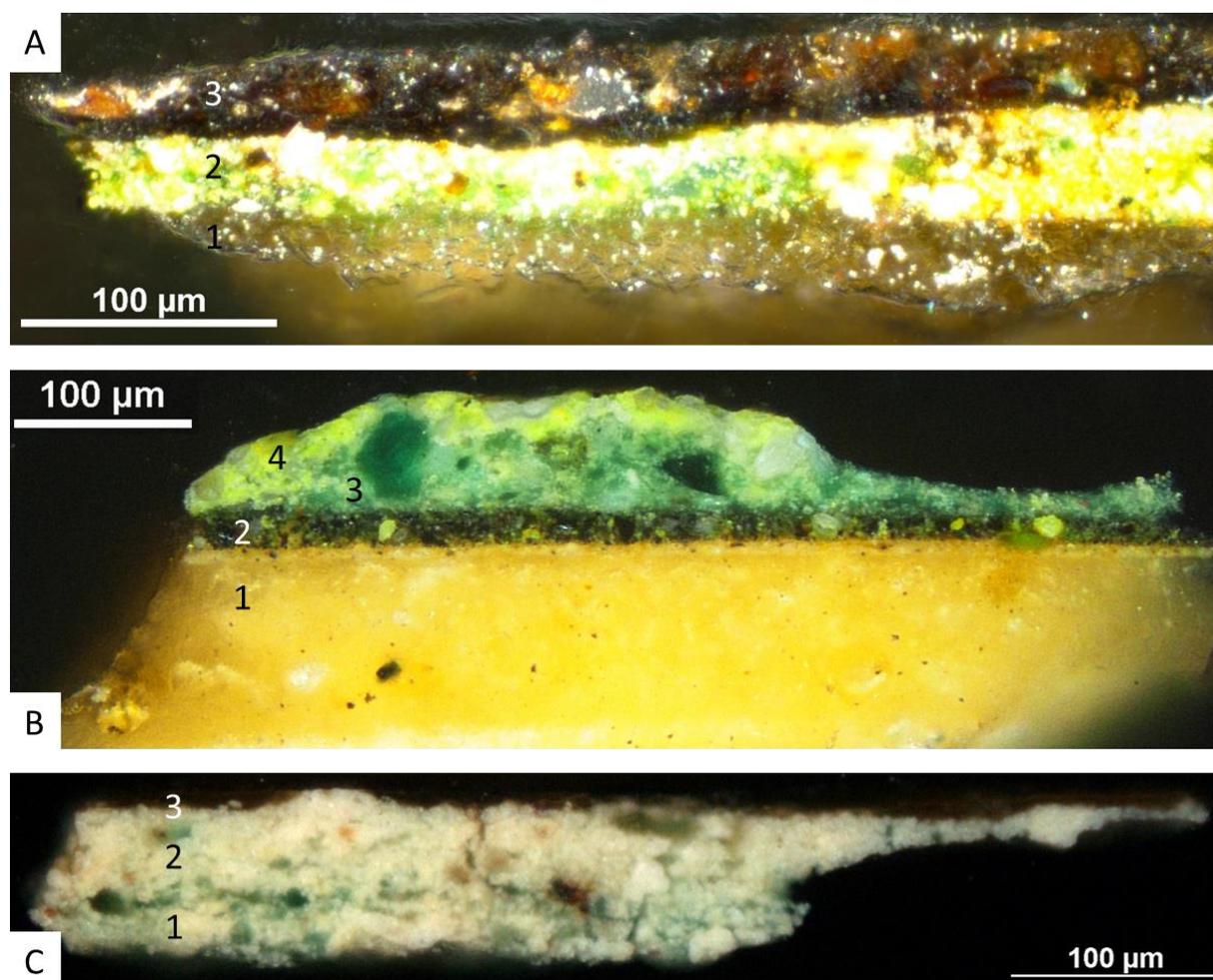


Figure III-7 : Exemples d'échantillons dans lesquels se trouvent du blanc de plomb et/ou du jaune de plomb et d'étain. A) Saint Jean-Baptiste, de Luca di Paolo di Niccolo Paoluccio (1470-1473), Musée du Petit Palais, Avignon. La couche 2 contient à la fois des verts au cuivre et du jaune de plomb et d'étain. B) Apparition de Gamaliel au prêtre Lucien, Retable de Saint Etienne, du Maître d'Uttenheim (1470), Musée Anne de Beaujeu, Moulins. La couche 3 est un mélange de grains de vert au cuivre, de jaune de plomb et d'étain et de blanc de plomb. C) Jeune Saint à l'épée, Deux Saints, de Niccolo da Foligno (1477-1480), Musée du Petit Palais, Avignon. L'échantillon est composé d'une couche appliquée en deux sous-couches : la partie 1 est plus riche en vert au cuivre, et la partie 2 est plus riche en jaune de plomb et d'étain (la composition de l'échantillon est détaillée dans le Tableau III-3 : « Deux Saints, Da Foligno, Ech1 »).

On relève la présence de plomb, marqueur du blanc de plomb – de formule $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ –, ou bien du jaune de plomb et d'étain – Pb_2SnO_4 – si ces deux éléments sont associés, c'est-à-dire si leur répartition est similaire dans la couche concernée. Le calcium peut, lui, être dû à la présence de carbonate de calcium – CaCO_3 –, de sulfate de calcium – CaSO_4 – ou de terres² lorsqu'il est associé simultanément au silicium, au fer, à l'aluminium, au magnésium et au potassium. Le silicium, lorsqu'il est seul, atteste également de la présence de quartz – SiO_2 .

La présence d'azurite – $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ – et de vermillon – HgS – est uniquement attestée suite à l'observation au microscope optique. Les échantillons contenant du vermillon n'ont pas été analysés au MEB/EDS ; l'azurite, de son côté, est aisément détectée visuellement par ses grains bleus caractéristiques, comme illustré à la Figure III-8.

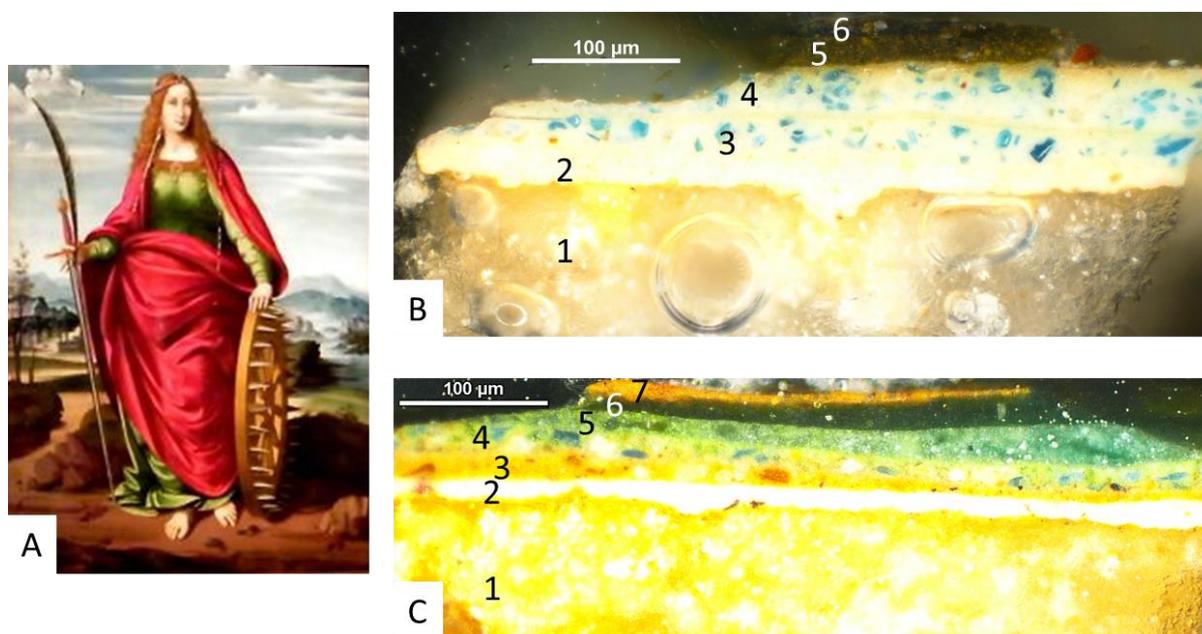


Figure III-8 : A) Sainte Catherine d'Alexandrie, de Marco d'Oggiono (v. 1467-1524), Direction des Monuments Historiques, Paris, ©C2RMF. B) Echantillon prélevé dans la palme dont la couche 5, contenant un mélange de verts au cuivre, de blanc de plomb et d'ocres, a complètement brunî. Les couches voisines 3 et 4 sont composées de blanc de plomb et d'azurite.

La composition de quelques échantillons analysés eu MEB/EDS est présentée dans le Tableau III-3 et la Figure III-9 : les valeurs correspondent au pourcentage moyen de chaque élément au sein de la couche contenant les verts au cuivre. Les zones brunes et vertes sont séparées, afin de pouvoir comparer la composition des couches selon leur état d'altération.

² Les terres sont des aluminosilicates, ayant chacun une formule spécifique. Ils sont mis en évidence par la présence conjointe de silicium, aluminium, calcium, fer, potassium et magnésium.

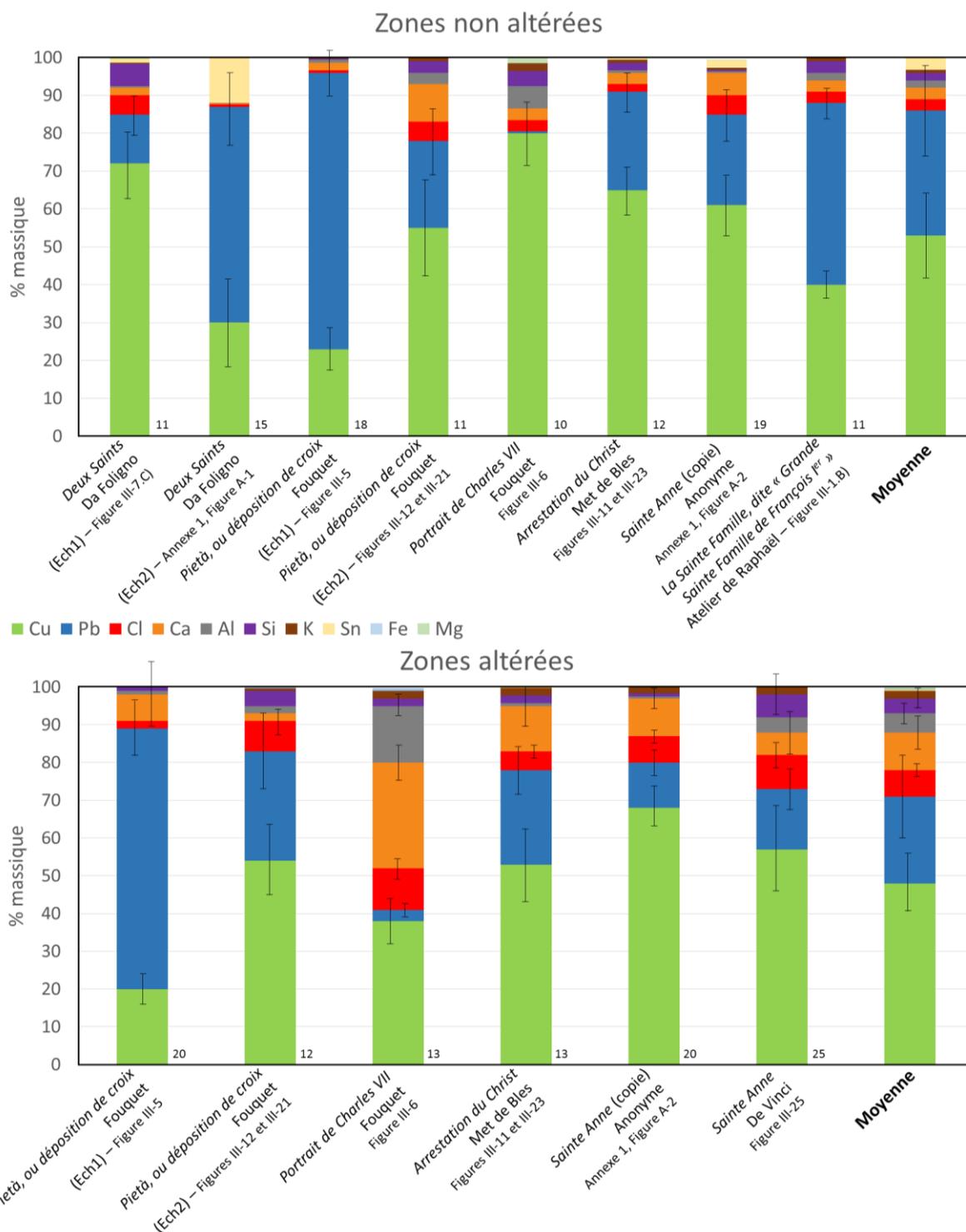


Figure III-9 : Composition moyenne des couches de quelques échantillons du corpus. Les valeurs, données en pourcentages, ont été obtenues par analyse ponctuelle au MEB/EDS. Elles sont disponibles dans le Tableau III-3. Les barres d'erreur sont données seulement dans le cas où l'écart-type est supérieur à 0.5. Les indices à droite de chaque colonne indiquent le nombre de pointés effectués pour chaque échantillon. Les numéros de figure mentionnés sous les titres des œuvres renvoient à l'image au microscope optique de l'échantillon correspondant.

Chapitre III

	Echantillon	Cu	PbTe	NaCl	CaSiO ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	KBr	Sn	Fe	MgO
Zones vertes (non altérées)	<i>Deux Saints</i> Da Foligno (Echantillon 1 couche vert clair)	72	13	5	2	0,4	6	0,2	1	0	0,3
	<i>Deux Saints</i> Da Foligno (Echantillon 2)	30	57	0,6	0,3	0,1	0	0	12	0	0
	<i>Pietà, ou déposition de croix</i> Fouquet (Echantillon 1)	23	73	0,6	2	0,8	0,3	0,1	0,1	0,3	0
	<i>Pietà, ou déposition de croix</i> Fouquet (Echantillon 2)	55	23	5	10	3	3	0,8	0,5	0,3	0
	<i>Portrait de Charles VII</i> Fouquet	80	0,5	3	3	6	4	2	0	0	2
	<i>Arrestation du Christ</i> Met de Bles	65	26	2	3	0,6	2	0,9	0,5	0,2	0
	<i>Sainte Anne</i> (copie) Anonyme	61	24	5	6	0,3	0,4	0,6	2	0	0,1
	<i>La Sainte Famille, dite</i> « Grande Sainte Famille de François 1 ^{er} » Atelier de Raphaël	40	48	3	3	2	3	0,9	0	0,5	0
	Moyenne	53	33	3	4	2	2	0,7	2	0,2	0,3
Zones brunes (altérées)	<i>Pietà, ou déposition de croix</i> Fouquet (Echantillon 1)	20	69	2	7	1	0,9	0,5	0,1	0,3	0
	<i>Pietà, ou déposition de croix</i> Fouquet (Echantillon 2)	54	29	8	2	2	4	0,6	0	0,3	0
	<i>Portrait de Charles VII</i> Fouquet	38	3	11	28	15	2	2	0	0,7	0
	<i>Arrestation du Christ</i> Met de Bles	53	25	5	12	0,8	2	2	1	0,3	0
	<i>Sainte Anne</i> (copie) Anonyme	68	12	7	10	0,5	0,8	2	0,3	0	0,3
	<i>Sainte Anne</i> De Vinci	57	16	9	6	4	6	2	0	0,1	0,5
	Moyenne	48	26	7	11	4	3	2	0,2	0,3	0,1

Tableau III-3 : Composition moyenne des couches de quelques échantillons du corpus. Les valeurs, données en pourcentages d'oxydes, ont été obtenues par analyse ponctuelle au MEB/EDS.

Les résultats exposés dans le Tableau III-3 et la Figure III-9 permettent les observations suivantes :

- La teneur en cuivre est très légèrement plus élevée dans les zones vertes que dans les zones altérées : les premières contiennent en moyenne 53 % de cuivre, alors que le pourcentage moyen de cuivre dans les zones brunes est de 48 %. Toutefois l'écart de concentration moyenne en cuivre entre ces deux types de zones n'est probablement pas significatif, ou en tout cas pas suffisamment pour que le brunissement puisse s'expliquer par la migration du cuivre des zones altérées, comme certains auteurs ont pu le suggérer [Gunn et al. 2002; Cartechini et al. 2008].
- La proportion de plomb est assez variable selon les échantillons. La détection de plomb seul témoigne de la présence de blanc de plomb – cela représente la majorité des cas. La teneur en plomb peut dans ce cas atteindre jusqu'à 73 %, ce qui montre que les verts au cuivre sont parfois minoritaires, en mélange avec du blanc de plomb, comme c'est le cas pour l'échantillon 1 de la *Pieta, ou déposition de croix* de Fouquet, dont la nuance de vert est très claire, à cause de la présence du blanc de plomb (voir Figure III-5).

La comparaison des proportions de plomb entre zones vertes et zones brunes, au sein d'un même échantillon, indique que la composition ne varie pas significativement avec l'état d'altération. C'est le cas par exemple de l'échantillon prélevé dans l'*Arrestation du Christ* d'Herri Met de Bles, qui contient dans les zones vertes comme dans les zones brunes environ 25 % de plomb.

- c) Le plomb est à associer à l'étain lorsqu'il y en a, ce qui permet de connaître la proportion de jaune de plomb et d'étain dans la couche analysée : les deux échantillons prélevés dans *Deux Saints*, de Da Foligno, contiennent un peu de ce pigment, puisque leur teneur moyenne en étain est de 12 et 15 %. L'observation au microscope optique de ces deux échantillons confirme les résultats des analyses : comme on le voit pour l'échantillon 1 sur la Figure III-7.C), les couches concernées sont d'une teinte verte très claire. La couche supérieure est même davantage jaune, avec des zones vertes dispersées.
- d) Les proportions d'aluminium, silicium, potassium, magnésium et fer sont assez faibles, faisant état d'une petite quantité de terres mélangées aux verts au cuivre, qui semble cependant être légèrement plus importante dans les zones altérées.
- e) Concernant le chlore, on remarque d'après les valeurs données dans le Tableau III-3 que sa teneur est comprise entre quelques dixièmes de pourcents et un peu plus de 10 %. Cette proportion est d'une manière générale plus élevée dans les zones brunes que dans les couches restées vertes. Le cas des chlorures sera discuté plus en détail dans le paragraphe III.A.3.

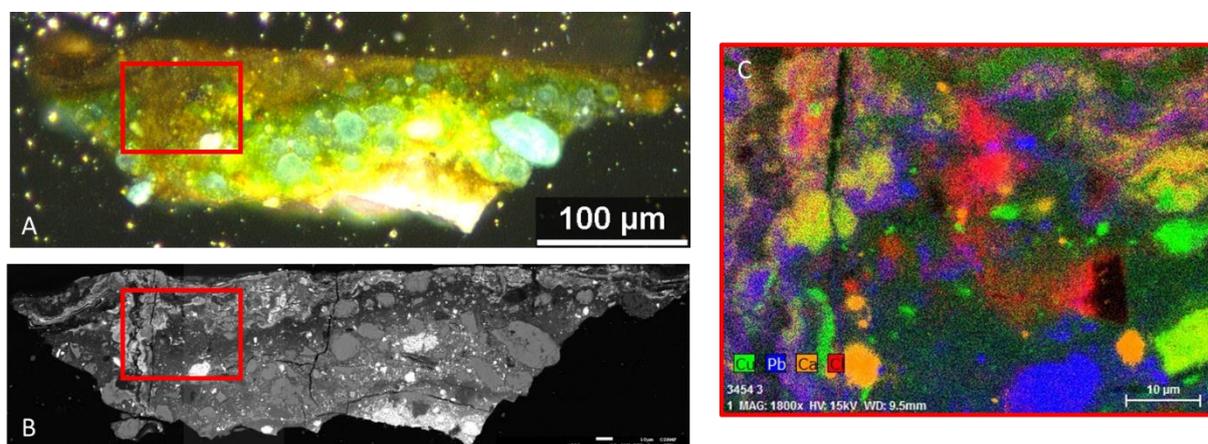


Figure III-10 : Echantillon provenant de la Pietà, ou déposition de croix, coupe 3454. A) Image au microscope optique de l'échantillon. B) Image au FEG-MEB/EDS du même échantillon. C) Cartographie FEG-MEB/EDS de la zone marquée d'un rectangle rouge. Le cuivre est en vert, le plomb en bleu, le chlore en rouge et le calcium en jaune.

- f) Pour le calcium, on obtient des valeurs allant de quelques dixièmes de pourcents à 28 %. Malgré une concentration plus forte dans les zones brunes d'après le Tableau III-3, les cartographies effectuées au FEG-MEB/EDS ne permettent pas de mettre en avant une accumulation particulière de cet élément dans les zones altérées ; le calcium semble plutôt dispersé de façon relativement homogène, sous forme de grains, dans la couche contenant les verts au cuivre (voir les Figure III-10 et Figure III-11). Nous avons expliqué précédemment que

le calcium peut être indicateur de la présence de carbonate de calcium. Dans ce cas, la teinte de la couche est éclaircie à cause de la couleur blanche de ce pigment. Ici, comme les couches concernées sont d'une couleur plutôt brune et sombre, nous pouvons exclure l'hypothèse de la présence de carbonate de calcium.

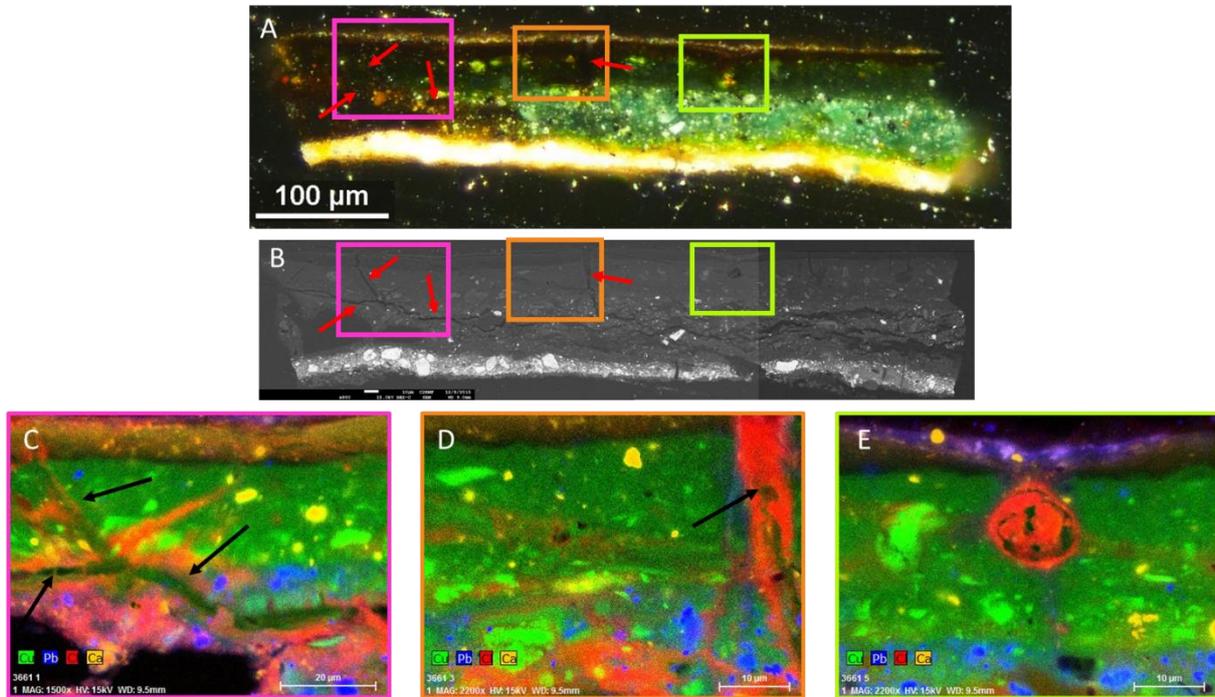


Figure III-11 : Echantillon provenant de l'Arrestation du Christ, coupe 3661. A) Image au microscope optique de l'échantillon. B) Image au FEG-MEB/EDS du même échantillon. C) Cartographie FEG-MEB/EDS de la zone altérée marquée d'un rectangle rose. Courant : 1.70 nA ; nombre de coups total : 666501120. D) Cartographie FEG-MEB/EDS de la zone altérée marquée d'un rectangle brun. Courant : 1.70 nA ; nombre de coups total : 585302016. E) Cartographie FEG-MEB/EDS de la zone altérée marquée d'un rectangle vert. Le cuivre est en vert, le plomb en bleu, le chlore en rouge et le calcium en jaune. Les flèches rouges et noires indiquent la présence des fissures.

III.A.2.2. Potentielle incompatibilité de certains pigments avec les verts au cuivre

Dès les débuts de l'utilisation des acétates et des résinates de cuivre et de la mise en évidence de leur instabilité, les peintres se sont interrogés quant à l'effet des mélanges sur l'altération (voir I.E.1.1). Il est en effet possible que le fait d'associer de l'acétate ou du résinate de cuivre à un autre pigment induise une dégradation, ou en tout cas la facilite.

Déjà au XV^e siècle Cennini mettait en garde contre le blanc de plomb, car il avait remarqué que sa présence conjointe à celle du vert-de-gris entraînait leur dégradation réciproque : « *Garde-toi de jamais l'approcher du blanc, ce sont des ennemis mortels* » [Cennini 1437]. De son côté, De Mayerne insiste particulièrement sur l'incompatibilité du vert-de-gris avec l'azurite : « *Le verd de gris (dont on se sert seulement pour glacer) est tellement ennemy des aultres couleurs qu'il les tue toutes, spécialement la cendre d'Azur* » [De Mayerne 1620]. Van Eikema Hommes évoque la réactivité du vert-de-gris avec des pigments au soufre, comme le vermillon (qui est un sulfure de mercure),

particulièrement dans un milieu aqueux [Van Eikema Hommes 2002]. Il faut cependant noter, d'après Kühn, que le vert-de-gris réagit peu lorsqu'il est dispersé dans de l'huile [Kühn 1993].

	Nombre total d'échantillons contenant le pigment	Nombre d'échantillons non altérés	Nombre d'échantillons altérés	Pourcentage d'échantillons altérés contenant le pigment
Blanc de plomb	59	32	27	46
Jaune de plomb et d'étain	43	27	16	37
Vermillon	6	2	4	67
Terres	27	13	14	52
Azurite	5	2	3	60

Tableau III-4 : Répartition des échantillons selon la présence d'autres pigments dans les couches contenant les verts au cuivre ou dans les couches premières voisines.

Parmi les 59 échantillons contenant du blanc de plomb mélangé ou voisin avec des verts au cuivre, 32 sont altérés – c'est-à-dire 46 %, comme indiqué dans le Tableau III-4. La proportion de plomb est relativement équivalente dans un même échantillon, que l'on considère les zones vertes ou celles ayant bruni (voir Tableau III-3). **Ces observations indiquent que le blanc de plomb n'est pas responsable du brunissement des verts au cuivre.**

La même conclusion est faite à propos du jaune de plomb et d'étain d'une part, et des terres d'autre part : dans le premier cas, 37 % des 43 échantillons contenant du jaune de plomb et d'étain associé aux verts au cuivre sont altérés, ce qui montre qu'il n'a pas d'effet systématique sur l'altération. Pour les terres, un peu plus de la moitié des 27 échantillons qui en contiennent sont altérés.

En revanche, le vermillon pourrait être incompatible avec les verts au cuivre. En effet, quatre échantillons sur les six dans lesquels on relève la présence de ce pigment en mélange avec des verts au cuivre ont bruni. Il en va de même pour l'azurite, puisque trois sur les cinq échantillons concernés sont altérés. Toutefois, le nombre d'échantillons considérés est très faible, ce qui rend impossible de tirer une conclusion catégorique sur l'incompatibilité de ces deux pigments avec les verts au cuivre.

La présence et la distribution des pigments mélangés aux verts au cuivre ne semblent pas dépendre de l'état d'altération des couches concernées. Des grains de quartz, de terres, de jaune de plomb et d'étain ou de blanc de plomb sont en effet dispersés de façon assez aléatoire au sein des couches picturales.

L'étude du corpus d'échantillons historiques permet ainsi de mettre en évidence le caractère non-systématique du brunissement des couches contenant des mélanges de pigments verts au cuivre avec du blanc de plomb, du jaune de plomb et d'étain ou des terres. En revanche, concernant l'azurite et le vermillon, le trop petit nombre d'échantillons impliqués ne permet pas de conclure à propos de

leur incompatibilité avec l'acétate ou le résinate de cuivre. Il faudrait pouvoir s'appuyer sur un plus grand nombre d'échantillons pour être en mesure d'établir une réelle incompatibilité.

III.A.3. Le cas du chlore

Nous avons indiqué dans la partie III.A.2.1 que la concentration en chlore est plus importante dans les zones brunes que dans les couches restées vertes. Grâce à l'analyse cartographique au FEG-MEB/EDS, on remarque une accumulation de chlore le long des fissures dans les zones altérées de quelques échantillons.

Parmi les 13 échantillons contenant du chlore, 9 sont altérés, dont 4 présentent une abondance en chlore plus importante le long de fissures (Figure III-11 et Figure III-12).

L'explication d'une concentration plus importante du chlore autour et dans les fissures reste pour le moment à l'état d'hypothèse.

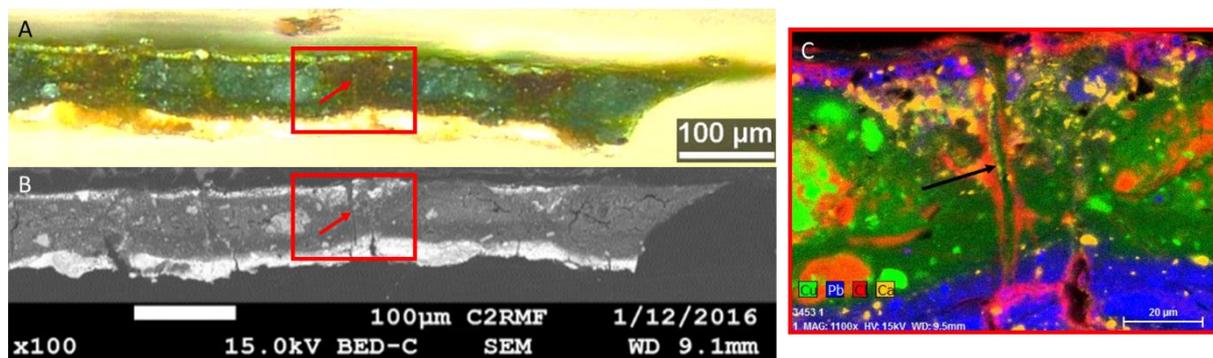


Figure III-12 : Echantillon provenant de la Pietà, ou déposition de croix (Fouquet), coupe 3453. A) Image au microscope optique de l'échantillon. B) Image au FEG-MEB/EDS du même échantillon. C) Cartographie FEG-MEB/EDS de la zone marquée d'un rectangle rouge. Le cuivre est en vert, le plomb en bleu, le chlore en rouge et le calcium en jaune. Courant : 1.70 nA ; nombre de coups total : 452788224. Les flèches rouges et noire indiquent l'emplacement de la fissure dans la cartographie.

Il est certain cependant, grâce à des analyses au MEB/EDS, que ni la résine d'enrobage, ni la préparation des échantillons n'en sont responsables. Le chlore pourrait provenir de la préparation des pigments. En effet, dans certaines recettes il est proposé d'utiliser de l'urine. Dans ce cas, le chlore peut être introduit sous la forme de NaCl, menant à la formation de chlorures de cuivre et d'acétates de cuivre [Salvadó et al. 2013]. Toutefois cette théorie est incompatible avec la distribution hétérogène du chlore dans les couches picturales : s'il était introduit sous forme de NaCl au moment de la préparation, sa répartition serait plus homogène.

Il pourrait enfin venir d'un apport exogène, notamment de produits utilisés lors des restaurations effectuées sur les œuvres au cours de leur histoire [Radepont 2013].

III.A.4. Le rôle du vernis

On a vu dans le Chapitre I le rôle que certains artistes prêtaient au vernis dans la protection des couches contenant les verts au cuivre. En effet, Léonard de Vinci le premier suggérait l'emploi d'un vernis rapidement après le séchage afin d'éviter l'apparition du brunissement [De Vinci 1811].

L'étude de ce facteur n'est toutefois pas aisée : au cours de leur histoire, les œuvres subissent différentes restaurations, pouvant impliquer le retrait du vernis appliqué par l'artiste, ou même l'ajout d'un nouveau vernis après restauration. Il est de ce fait très difficile, voire impossible, de savoir si le vernis aujourd'hui observé sur les œuvres a été appliqué par le peintre lui-même ou s'il a été ajouté au cours des siècles qui ont suivi. Le Tableau III-5 fait état de la proportion d'échantillons possédant **au moment du prélèvement** une ou plusieurs couche(s) de vernis, et de leur état d'altération.

	Nombre d'échantillons altérés	Nombre d'échantillons non altérés	Total
Au moins 1 couche de vernis	17	15	32
Aucune couche de vernis	11	11	22

Tableau III-5 : Répartition des échantillons selon la présence de couches de vernis au moment du prélèvement.

Parmi les échantillons du corpus, on détecte au microscope optique une ou plusieurs couche(s) de vernis dans près de la moitié des cas. La présence d'un vernis ne semble donc pas jouer un rôle essentiel dans la protection des couches vertes contre le brunissement, dans le sens où les proportions d'échantillons altérés sont relativement constantes, qu'il y ait un vernis ou non.

Il faut encore une fois se montrer prudent dans ces conclusions, puisque les œuvres auxquelles nous avons accès de nos jours ont probablement subi de nombreuses transformations au cours de leur histoire. Par ailleurs l'ironie veut que toutes les œuvres de De Vinci du corpus sont à la fois vernies et altérées.

III.A.5. Iconographie des échantillons

D'un point de vue strictement iconographique, les acétates et résinates de cuivre ont été utilisés dans diverses représentations. Un peu plus de la moitié – 54 % – des échantillons du corpus a été prélevée dans des draperies (vêtements, rideaux). L'arrière-plan et le sol contiennent également ces pigments dans 30 % des échantillons, et 15 % proviennent de zones représentant de la végétation.

Les tendances au brunissement observées sur ces échantillons ne semblent pas dépendre de l'iconographie. De fait, on relève une proportion d'échantillons altérés de 50 % parmi ceux provenant de draperies et de végétation, et 60 % dans le cas de décors (arrière-plan ou sol).

III.A.6. Bilan des observations microscopiques sur les échantillons historiques

Le Tableau III-6 donne un bilan des résultats obtenus sur les échantillons historiques, à partir de leur analyse par microscope optique MEB/EDS.

		Echantillons altérés	Echantillons non altérés
Iconographie du prélèvement		Aucune influence de l'iconographie sur l'altération des verts au cuivre : il y a autant d'échantillons altérés que non altérés, quelle que soit leur provenance	
Epaisseur des couches au moment de l'analyse (μm)		3-50	5-100
Présence de fissures (dans 65 % des échantillons)		Systématique (détectée au MEB ; Incertitude pour 2 échantillons, dont seule l'image optique est disponible)	Occasionnelle (< 35 % des échantillons)
Composition en oxydes (% massiques)	Cu (%)	48	53
	Pb (%)	23	33
	Terres (%) (Al, Si, K, Fe, Mg, Ca)	~ 4	~ 2
	Ca (%)	10	3
	Cl (%)	7 (accumulation occasionnelle le long des fissures)	3
Présence d'un vernis protecteur		Non conclusive : la proportion d'échantillons altérés est la même, qu'il y ait un vernis ou non	

Tableau III-6 : Bilan des observations faites sur les échantillons historiques, selon leur état d'altération.

III.B. Evolution du brunissement après le prélèvement

Les images optiques des échantillons ont été, lorsque c'était possible, comparées à celles prises lors de précédentes observations cinq ans auparavant. Pour quelques échantillons prélevés dans les années 1980, des images datant de cette époque ont pu être collectées.

La comparaison a été réalisée sur 28 échantillons, dont 18 ne présentent aucune modification après cinq ans. Sur les 10 restants, une augmentation de la taille des zones altérées de façon perpendiculaire aux fissures a pu être relevée, comme l'illustre l'exemple de la Figure III-13. Cette croissance des taches brunes varie de 10 à 75 μm . Les échantillons étant conservés dans des armoires dans le noir, cela signifie que le processus d'altération, une fois amorcé, peut continuer sans apport de lumière.

La Figure III-13 montre que le brunissement semble se propager à partir de la surface vers les couches les plus profondes, dans des directions perpendiculaires aux fissures.

On peut alors supposer que les différentes typologies d'altération représentent le même phénomène mais à des stades d'avancement distincts. Une couche altérée en partie serait ainsi une étape intermédiaire entre un état non altéré et un état complètement altéré, c'est-à-dire un brunissement total.

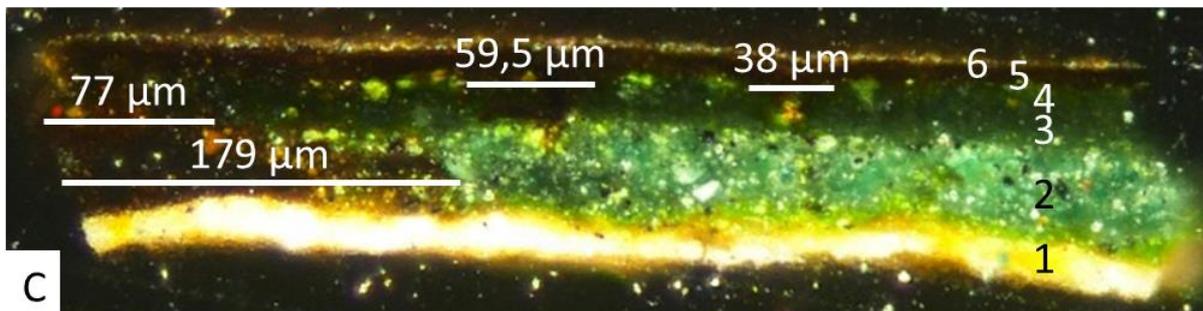
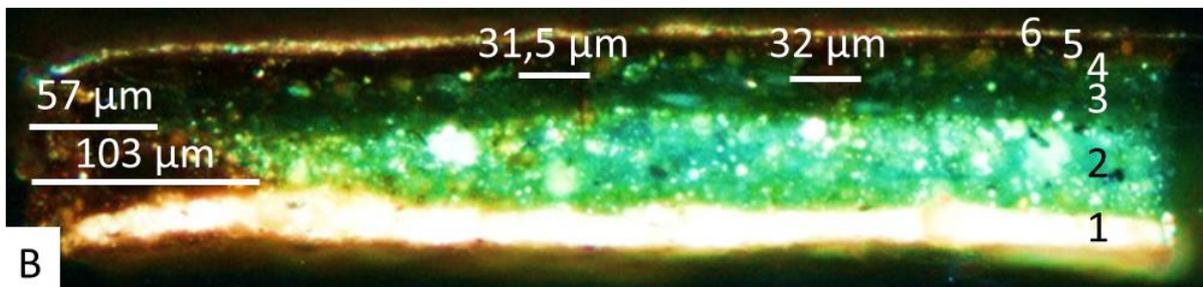
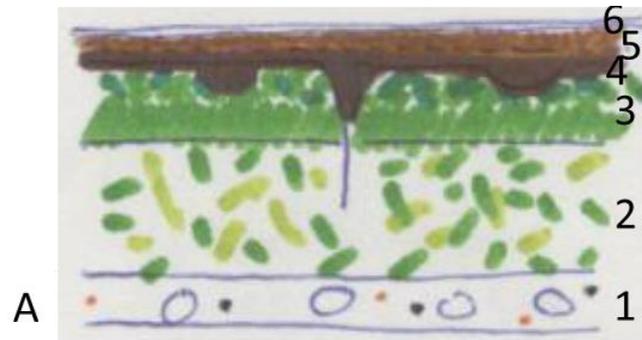


Figure III-13 : Arrestation du Christ, d'Herri Met de Bles (v. 1550), Musée des arts décoratifs, Paris. A) Dessin d'un échantillon de ce tableau au moment de son prélèvement en 1981 (Rapport d'analyse n° 1437b, ©C2RMF). Dans le rapport d'analyse n'est faite aucune mention de tache brune, seulement de l'altération des couches 4 et 5 de glacis au résinate de cuivre. B) Image au microscope optique de ce même échantillon en 2012. C) Image au microscope optique de ce même échantillon en 2016. La taille des taches brunes est indiquée sur chacune des images B et C.

III.C. Rôle de la lumière

Le rôle de la lumière dans le mécanisme d'altération est mis en avant plus spécifiquement pour un des tableaux du corpus : deux prélèvements ont été réalisés à deux endroits distants de quelques millimètres de *Noli me tangere*, d'Agnolo Bronzino (v. 1560) (Figure III-14). La différence entre ces deux échantillons réside dans l'emplacement du prélèvement : l'un provient d'une zone protégée par le cadre du tableau, alors que l'autre était exposé à la lumière du jour.



Figure III-14 : Noli me tangere, d'Agnolo Bronzino (v. 1560), Musée du Louvre, Paris, ©C2RMF. Les flèches indiquent l'emplacement des prélèvements.

Les images optiques de ces échantillons (Figure III-15) montrent pour le prélèvement sous le cadre – donc protégé de la lumière – une couche verte en meilleur état, c'est-à-dire d'un vert plus soutenu, que celle de l'autre échantillon – soumis à la lumière –, les deux échantillons ayant la même composition. Ceci indique que le cadre a eu un rôle protecteur. **L'influence de l'exposition à la lumière et à d'autres facteurs environnementaux sur le phénomène du brunissement est ainsi mise en évidence ici.** Il est toutefois à noter que Kühn avait déjà remarqué l'influence de la lumière dans son étude des acétates et résinates de cuivre [Kühn 1970].

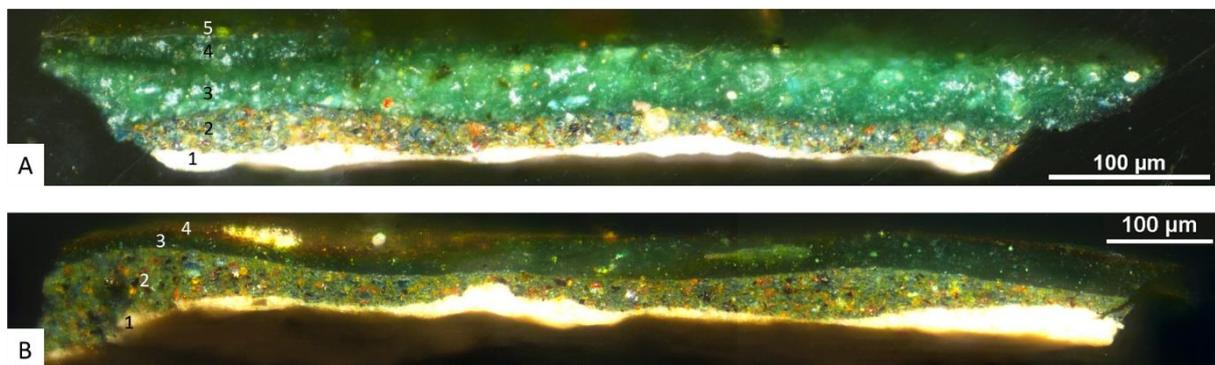


Figure III-15 : Echantillons de Noli me tangere, d'Agnolo Bronzino. A) Echantillon prélevé dans la zone dissimulée par le cadre. B) Echantillon prélevé dans la zone non protégée par le cadre. On remarque l'usure plus importante des couches de vert au cuivre de l'échantillon B) que de celles de A), qui ne se traduit pas ici par un brunissement de l'échantillon non protégé mais par un assombrissement des couches de vert au cuivre.

III.D. Sélection d'un petit nombre d'échantillons parmi le corpus

Compte tenu de la diversité des cas relevés dans ce corpus de 107 échantillons historiques, nous avons fait le choix d'en sélectionner quelques-uns seulement qui seront analysés plus en détail et comparés avec les échantillons modèles dans le chapitre suivant. Six coupes ont retenu notre attention par leur complémentarité. L'une d'entre elles, provenant de la *Sainte Anne* de De Vinci, est complètement altérée, trois autres sont altérées en partie – elles ont été prélevées sur la *Pietà, ou déposition de croix* de Fouquet, *l'Arrestation du Christ* de Met de Bles et la *Madone de Lorette* de Raphaël. Dans le cas du dernier tableau, nous avons également un prélèvement non altéré. La dernière coupe n'est pas altérée non plus et vient d'une copie contemporaine de ce tableau.

III.D.1. *La Madone de Lorette*, Raphaël

Ce tableau, peint par l'Italien Raphaël en 1509-1510, est conservé au Musée Condé de la ville de Chantilly (France). Il s'agit d'une peinture à l'huile sur un panneau de peuplier (Figure III-16).



Figure III-16 : *Madone de Lorette*, de Raphaël (1509-1510), ©C2RMF.

Six prélèvements ont été réalisés en 1978, lors de la restauration du tableau par le C2RMF, sur des zones supposées contenir des verts au cuivre. Certains présentent un brunissement d'une ou plusieurs couche(s) verte(s), d'autres sont demeurés intacts. Nous avons sélectionné deux d'entre eux pour la suite de notre étude : une coupe altérée en partie (Echantillon 2077) et une autre restée verte (Echantillon 2068).

III.D.1.1. Echantillon 2068 (échantillon non altéré)

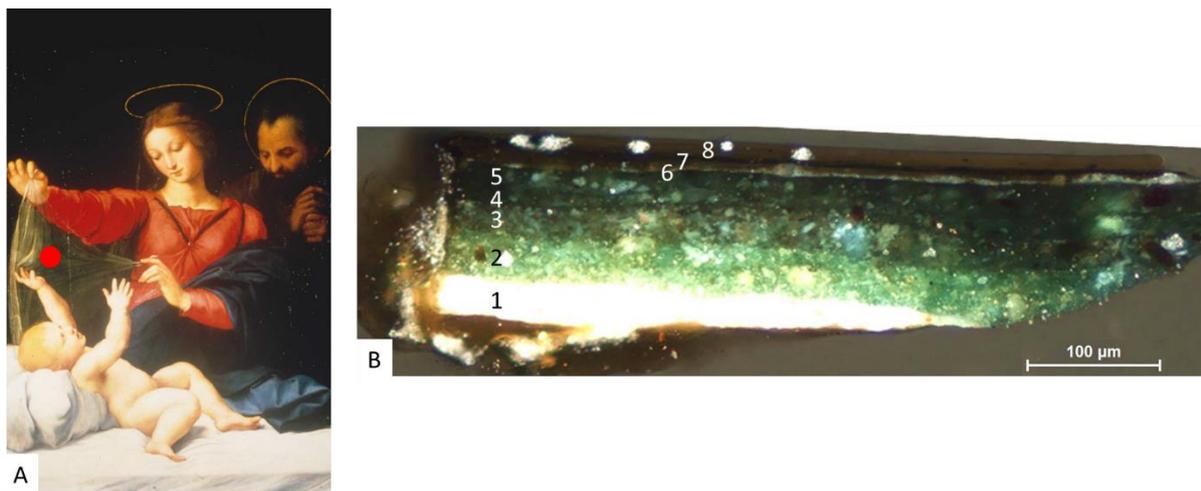


Figure III-17 : A) *Madone de Lorette*, de Raphaël, ©C2RMF. Le point rouge indique l'emplacement du prélèvement 2068. B) Image au microscope optique de l'échantillon 2068. Les couches sont numérotées de 1 à 8 ; leur description est faite dans le Tableau III-7.

Cet échantillon, non altéré, a été prélevé dans le voile tenu par la Vierge au-dessus de l'Enfant.

Une couche de préparation, absente de l'échantillon, sert de base à la stratigraphie, qui est composée d'une couche d'impression à base de blanc de plomb et de minium, par-dessus laquelle se succèdent quatre couches contenant des verts au cuivre de plus en plus sombres, car contenant de moins en moins de jaune de plomb et d'étain en mélange avec les verts. Trois couches de vernis se superposent à la surface (Figure III-17.B). Le détail des couches est présenté dans le Tableau III-7.

Couche	Epaisseur (μm)
8 – Vernis transparent fluorescent	5
7 – Couche résineuse brune non fluorescente	5
6 – Couche résineuse jaune peu fluorescente (résinate altéré ou vernis)	5
4-5 – Deux couches très semblables à 3-	15-20
3 – Couche verte plus foncée que 2- (vert au cuivre)	20
2 – Couche vert clair (vert au cuivre + jaune de plomb et d'étain)	25
1 – Couche d'impression blanche (blanc de plomb + minium)	35
0 – Préparation blanche (absente de la coupe)	

Tableau III-7 : Stratigraphie de l'échantillon 2068.

III.D.1.2. Echantillon 2077 (échantillon partiellement altéré)

Ce prélèvement a été réalisé dans l'arrière-plan, au-dessus de la main droite de la Vierge (Figure III-18).

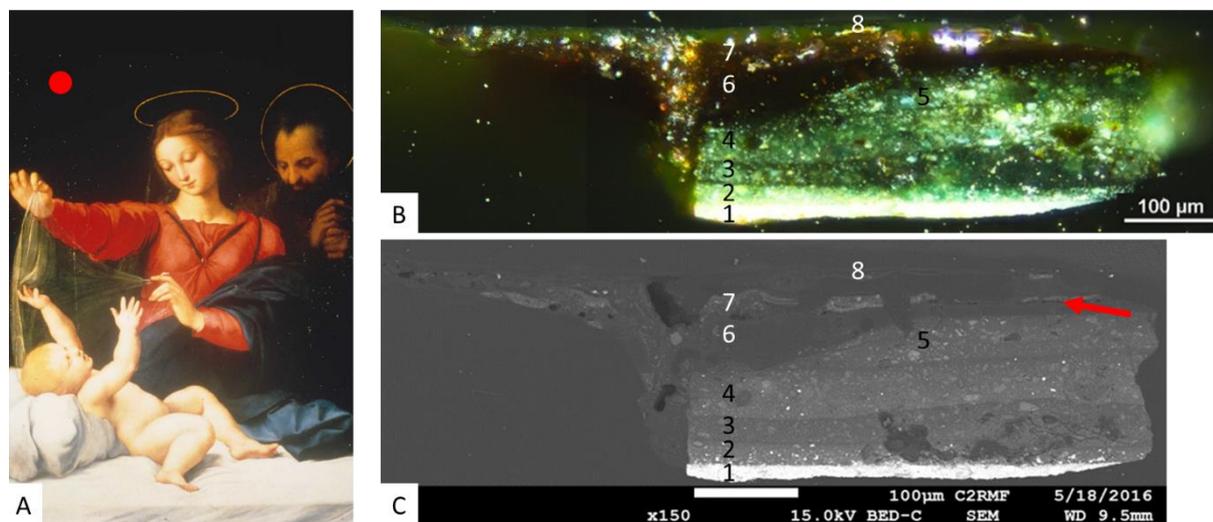


Figure III-18 : A) Madone de Lorette, de Raphaël, ©C2RMF. Le point rouge indique l'emplacement du prélèvement 2077. B) Image au microscope optique de l'échantillon 2077. C) Image au MEB-FEG/EDS du même échantillon. Les couches sont numérotées de 1 à 8 ; leur description est faite dans le Tableau III-8. La flèche rouge indique la présence de fissure.

Il s'agit d'un échantillon partiellement altéré, sur lequel on peut distinguer quatre couches vertes par-dessus une couche d'impression blanche contenant des grains dans les tons orangés. Une couche de gesso – CaSO_4 – est supposée représenter la première couche, mais elle est absente du prélèvement. Une zone brune de taille assez conséquente est visible sur la gauche de l'échantillon, décrite comme une « couche résineuse très sombre non fluorescente » lors de la première observation en 1978 – couche n°6 dans le Tableau III-8. Deux couches de vernis ont été appliquées par-dessus, la première seulement n'étant pas fluorescente.

Couche	Epaisseur (µm)
8 – Vernis non chargé de pigments, non fluorescent	10
7 – Couche résineuse chargée de pigments clairs	25
6 – Couche résineuse très sombre non fluorescente	50
5 – Couche verte usée, similaire à 3- et 4-	30
4 – Couche verte similaire à 3-, quelques nodules noirs	50
3 – Couche verte avec zones plus sombres	25
2 – Couche vert clair avec quelques cristaux jaunes	20
1 – Impression blanche	15
0 – Gesso (non présent sur la coupe)	

Tableau III-8 : Stratigraphie de l'échantillon 2077.

La composition des zones vertes et brunes de cet échantillon est détaillée dans le Tableau III-9.

	Cu	PbTe	NaCl	CaSiO ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	KBr	Sn	Fe	MgO
Vert	79,5	7,2	1,4	1,6	5,1	3,1	1,9	0,0	0,1	0,0
Brun	45,3	6,8	3,9	9,0	8,8	15,6	9,1	0,0	0,6	1,0

Tableau III-9 : Composition (en % massiques d'oxydes) des zones vertes et brunes de l'échantillon 2077. Pour chaque zone, 5 pointés ont été réalisés.

Un polissage de l'échantillon a été réalisé après les analyses au MEB-FEG/EDS, ce qui explique que son allure ait quelque peu changé sur les images au microscope optique. La Figure III-19 montre l'échantillon tel qu'il était lors des analyses effectuées par spectroscopies FTIR, photoluminescence et XANES. Malgré le polissage, la partie brune est toujours visible.

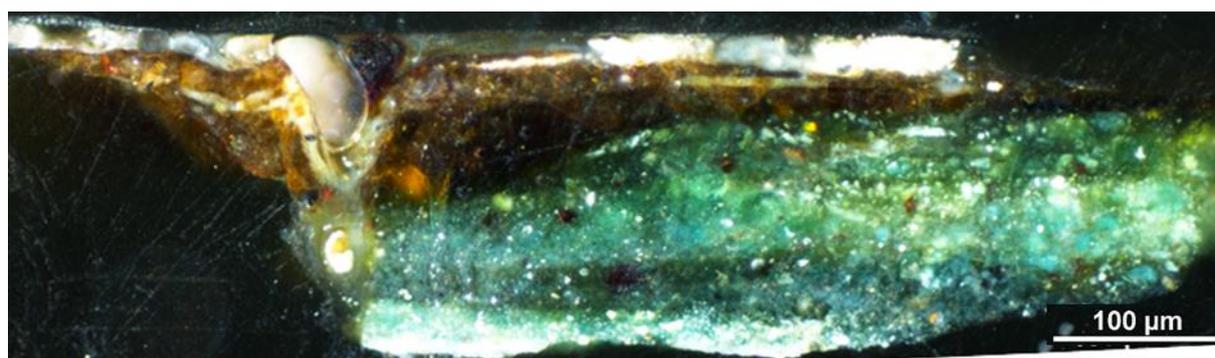


Figure III-19 : Image au microscope optique de l'échantillon 2077 après polissage.

III.D.2. *La Madone de Lorette*, Anonyme, copie du tableau de Raphaël (échantillon non altéré)

Ce tableau, peint par un anonyme, est contemporain à la *Madone de Lorette* originale peinte par Raphaël puisqu'il date du XVI^e siècle. Il est conservé dans une collection particulière. Contrairement à l'original, les zones contenant des verts au cuivre de ce tableau ne semblent pas s'être altérées. Le prélèvement 3502 provient de la même région que l'échantillon 2077 altéré de la *Madone de Lorette* de Raphaël, c'est-à-dire de la zone au-dessus de la main de la Vierge qui tient le voile (Figure III-20).

Cet échantillon est bien plus simple que ceux prélevés sur le tableau original. En effet, il comporte une unique couche de pigments verts à base de cuivre, alors que les échantillons 2068 et 2077 en possèdent au moins quatre chacun. De plus, le peintre a ajouté une couche intermédiaire entre l'impression et la couche verte. Une description des couches est donnée dans le Tableau III-10.

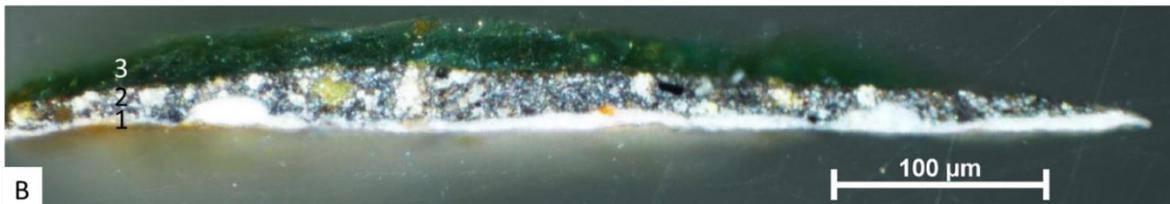


Figure III-20 : A) Copie de la Madone de Lorette, Anonyme, ©C2RMF. Photographie prise avant restauration. Le point rouge indique l'emplacement du prélèvement 3502. B) Image au microscope optique de l'échantillon 3502. Les couches sont numérotées de 1 à 3 ; leur description est faite dans le Tableau III-10.

Couche	Epaisseur (µm)
3 – Couche verte translucide de glacis à base de résinate de cuivre	20
2 – Couche grise, broyage grossier de charbon et de pigments jaune clair	20
1 – Mince couche de blanc de plomb. Epaisseur irrégulière. Ancienne couche d'impression	10

Tableau III-10 : Stratigraphie de l'échantillon 3502.

III.D.3. *Pieta, ou déposition de croix*, Jean Fouquet (échantillon partiellement altéré)

Cette huile sur bois a été peinte par Jean Fouquet (1420-1481) et est exposée à l'église de Nouans-les-Fontaines près de Tours. Cette œuvre est très intéressante, car c'est la seule de notre corpus qui ne soit pas conservée dans un musée ou dans une collection particulière. Toutefois, son thème iconographique, ses dimensions et des détails comme la présence d'un ecclésiastique en prière, revêtu d'un costume de chanoine, laissent penser qu'elle a été peinte par Fouquet à destination d'une église, et plus précisément d'une collégiale, ce qui exclut *a priori* l'église de Nouans-les-Fontaines qui n'avait pas ce statut à l'époque. Malheureusement, l'histoire du tableau n'est pas connue : on ne sait pas en quelle année il a été réalisé, quel en était le commanditaire, ni où il était conservé avant d'être à l'église de Nouans.

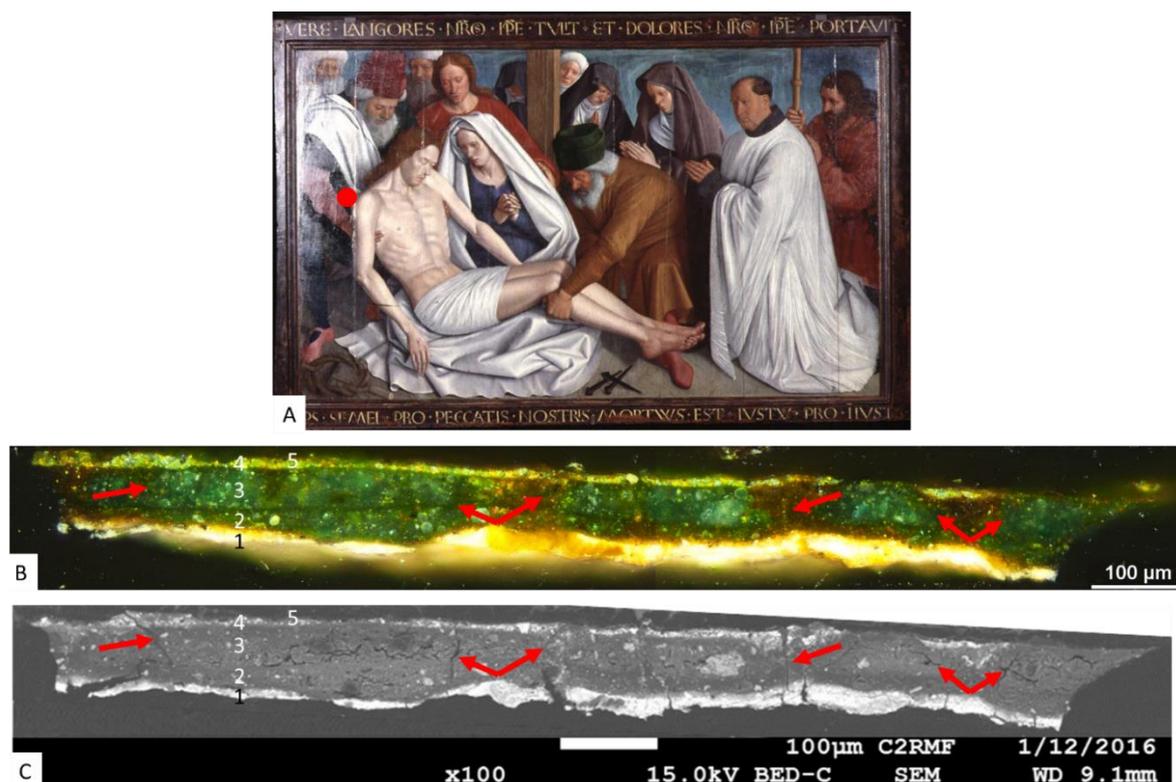


Figure III-21 : A) Pietà, ou déposition de croix, de Fouquet, ©C2RMF. Le point rouge indique l'emplacement du prélèvement 3453. B) Image au microscope optique de l'échantillon 3453. C) Image au MEB-FEG/EDS du même échantillon. Les couches sont numérotées de 1 à 5 ; leur description est faite dans le Tableau III-11. Les flèches rouges indiquent la présence de fissures.

Trois prélèvements contenant des verts au cuivre ont été faits dans cette peinture – deux dans le manteau du vieillard qui porte le corps du Christ, et un dans le chapeau de l'homme qui lui tient les jambes –, et tous sont altérés en partie, de façon plus ou moins importante. L'échantillon 3453 a été prélevé dans le manteau, indiqué par un point rouge dans Figure III-21.A. Il est constitué de deux couches de verts au cuivre appliquées par-dessus une couche de préparation au blanc de plomb. Un repeint et une très fine couche de vernis sont également visibles. Quatre taches brunes sont visibles sur cet échantillon. Elles sont localisées, aussi épaisses que les couches de verts au cuivre, et mesurent un peu moins d'une centaine de micromètres de largeur.

La composition des zones vertes et brunes des couches 2 et 3 de cet échantillon est présentée dans le Tableau III-3 et la Figure III-9.

Couche	Epaisseur
5 – Restes de vernis	5
4 – Repeint verdâtre mince et usé. Présence de grains jaunes	10
3 – Couche verte identique à 2-. Mêmes taches d'altération brunes	35
2 – Couche verte. Vert au cuivre à gros broyage (grains arrondis) dans une matrice verte. Altération par endroits sous forme de taches brunes	30
1 – Couche blanche. Mince préparation au blanc de plomb	25

Tableau III-11 : Stratigraphie de l'échantillon 3453.

L'échantillon 3453 a été repoli après les analyses au MEB-FEG/EDS. Son image au microscope optique après polissage se trouve à la Figure III-22, et permet de connaître l'allure de l'échantillon au moment des analyses en photoluminescence, FTIR et XAS. Les quatre taches brunes que l'on distinguait sur l'image avant polissage (Figure III-21) sont également reconnaissables sur la Figure III-22, même si les deux taches les plus à gauche semblent s'être quelque peu atténuées.

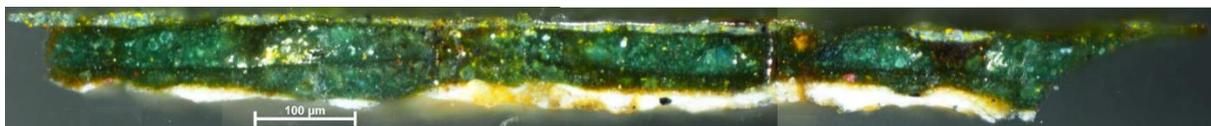


Figure III-22 : Image au microscope optique de l'échantillon 3453 après polissage.

III.D.4. *Arrestation du Christ*, Herri Met de Bles (échantillon partiellement altéré)

L'Arrestation du Christ a été peinte par Herri Met de Bles vers 1550. Cette huile sur bois est conservée au Musée des arts décoratifs de Paris.

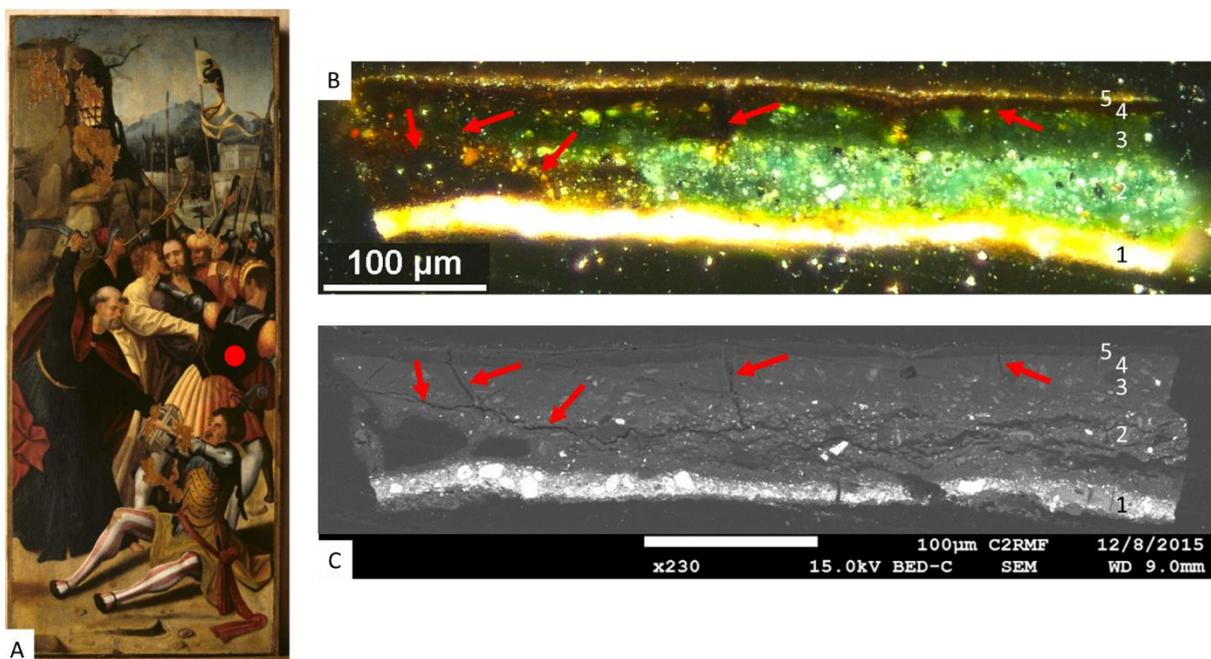


Figure III-23 : A) *Arrestation du Christ*, de Herri Met de Bles, ©C2RMF. Le point rouge indique l'emplacement du prélèvement 3661. B) Image au microscope optique de l'échantillon 3661. C) Image au MEB-FEG/EDS du même échantillon. Les couches sont numérotées de 1 à 5 ; leur description est faite dans le Tableau III-12. Les flèches rouges indiquent la présence de fissures.

Un échantillon a été prélevé sur cette œuvre, dont les zones vertes ont bruni : il provient du vêtement de l'homme vu de dos, indiqué par un point rouge sur la Figure III-23.A. Sur cet échantillon, deux couches de verts au cuivre et un glacis que l'on suppose à base de résinate de cuivre succèdent à une

couche d'impression. On distingue également un mince vernis clair. L'altération touche les trois couches contenant des verts au cuivre, puisque le glacis est complètement bruni, et que les deux autres couches, même si elles sont encore vertes, comportent quelques zones brunes de taille plus ou moins importante. L'image MEB-FEG de l'échantillon permet de mettre en évidence la présence de fissures dans les zones brunes, à la fois perpendiculaires et parallèles à la surface de l'échantillon.

Comme pour l'échantillon précédent, la composition des zones vertes et brunes des couches 2 et 3 est détaillée dans le Tableau III-3 et la Figure III-9.

Couche	Epaisseur (µm)
5 – Mince vernis	5
4 – Zone brune : glacis de résinate de cuivre	10
3 – Couche verte, plus sombre que 2- ; quelques taches brunes	25
2 – Couche verte : vert au cuivre broyé ; brunissement de la couche sur la partie gauche	40
1 – Couche d'impression claire : blanc de plomb + rares grains rouges ou noirs	20

Tableau III-12 : Stratigraphie de l'échantillon 3661.

De même que pour les échantillons 2077 et 3453, celui-ci a été repoli après les analyses MEB-FEG/EDS, ce qui a légèrement modifié son allure. La Figure III-24 présente l'image optique de l'échantillon après le polissage réalisé pour les analyses par photoluminescence, FTIR et XAS. Les zones brunes sont toujours parfaitement visibles, et la grande tache brune à gauche de l'échantillon semble même un peu plus étendue qu'avant le polissage.

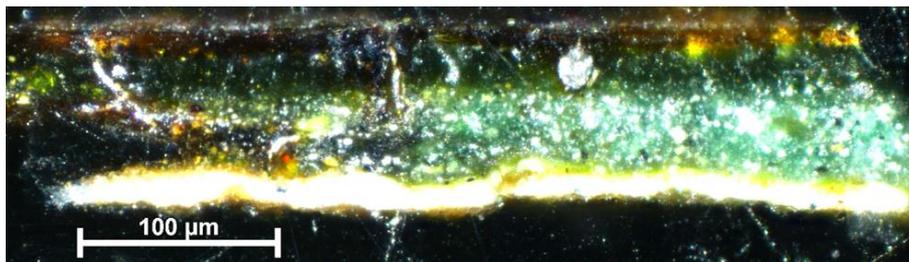


Figure III-24 : Image au microscope optique de l'échantillon 3661 après polissage.

III.D.5. *Sainte Anne*, Léonard de Vinci (échantillon complètement altéré)

Léonard de Vinci a peint la *Sainte Anne, la Vierge et l'Enfant jouant avec un agneau*, dite également *La Sainte Anne*, en 1510. Il s'agit d'une peinture à l'huile sur bois de peuplier, exposée au Musée du Louvre. Ce tableau a récemment fait l'objet d'une importante campagne de restauration. Cependant

rien n'a pu être entrepris pour remédier à l'altération de l'arbre, que l'on voit à l'arrière-plan, et qui a totalement bruni.

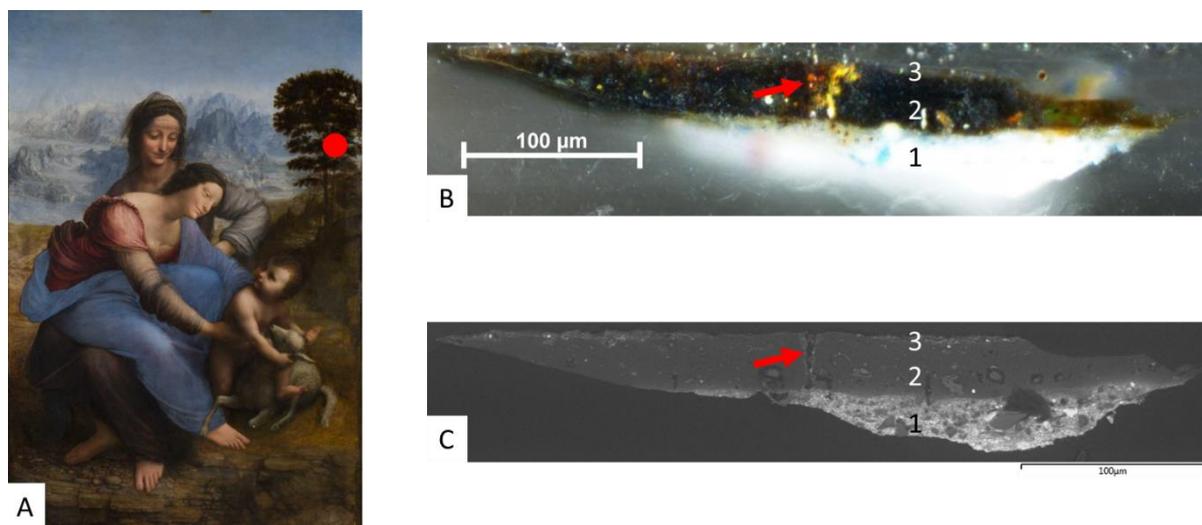


Figure III-25 : A) La Sainte Anne, de Léonard de Vinci, ©C2RMF. Le point rouge indique l'emplacement du prélèvement 17135. B) Image au microscope optique de l'échantillon 17135. C) Image au MEB/EDS du même échantillon. Les couches sont numérotées de 1 à 3 ; leur description est faite dans le Tableau III-13. La flèche rouge indique la présence de fissure.

Le prélèvement qui a été réalisé dans le feuillage de l'arbre possède, comme on pouvait s'y attendre, une couche de pigments à base de cuivre complètement brune (Figure III-25). Cette couche s'insère entre une couche bleu clair contenant du blanc de plomb et du lapis lazuli, correspondant très probablement au bleu du ciel, et une très fine de couleur orangée.

La composition de la couche 2 est présentée dans le Tableau III-3 et la Figure III-9.

Couche	Epaisseur (μm)
3 – Fine couche jaunâtre, terres, blanc de plomb et un peu de cuivre	4-5
2 – Couche verte brunie (feuillage). Vert au cuivre, quartz, quelques grains de terres	35
1 – Couche bleu clair. Blanc de plomb, lapis lazuli et divers silicates d'aluminium et de potassium	18

Tableau III-13 : Stratigraphie de l'échantillon 17135.

III.D.6. Identification des constituants en mélange avec les verts au cuivre par microspectroscopie FTIR-ATR

Les échantillons présentés dans les paragraphes III.D.1 à III.D.5 ont été analysés par microspectroscopie FTIR en mode ATR et ont permis l'identification de quelques constituants des

couches picturales. Toutefois, le complexe de cuivre et sa matrice organique faisant l'objet du chapitre suivant, les résultats concernant ces composés ne seront pas traités ici.

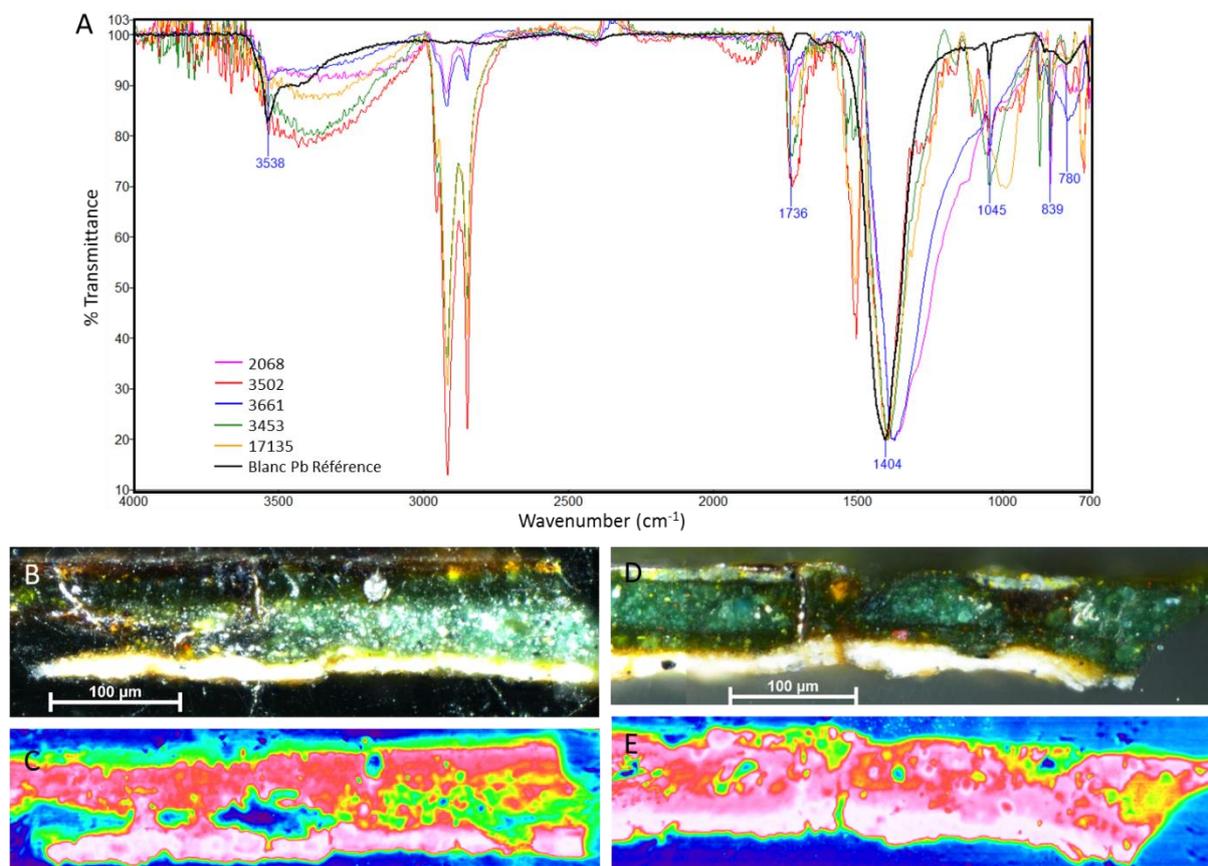


Figure III-26 : A) Spectres μ FTIR-ATR extraits de la couche de préparation de chaque échantillon historique. Les bandes caractéristiques du blanc de plomb sont celles dont la position est indiquée. B) Image au microscope optique de l'échantillon 3661, pour lequel a été détecté du blanc de plomb dans la couche de préparation blanche. C) Cartographie μ FTIR-ATR fausses couleurs de la bande à 1383 cm^{-1} de l'échantillon 3661. D) Image au microscope optique de l'échantillon 3453, pour lequel a également été détecté du blanc de plomb dans la couche de préparation blanche. E) Cartographie μ FTIR-ATR fausses couleurs de la bande à 1398 cm^{-1} de l'échantillon 3453.

Dans les cinq échantillons, la couche de préparation contient du blanc de plomb, reconnaissable à la bande large et intense vers 1390 cm^{-1} , ainsi qu'aux bandes à 3537 , 1730 , 1045 et 837 cm^{-1} [Centeno et al. 2004; Franquelo et al. 2009] (voir Figure III-26).

Dans l'échantillon 3453, nous relevons l'existence de grains de malachite, aisément identifiable sur les spectres par les deux bandes larges et intenses à 1492 et 1382 cm^{-1} , ainsi que les bandes à 3395 , 3315 et 1043 cm^{-1} [Goldsmith et Ross 1968; Liu et al. 2016]. La répartition de la malachite, sous forme de grains, est visible sur la Figure III-27.C, pour laquelle a été cartographiée la bande à 1492 cm^{-1} .

Concernant l'échantillon 2077, nous avons isolé quelques zones dans lesquelles les spectres ressemblent fortement à ceux de polysaccharides, avec une bande intense des $\nu(\text{OH})$ à 3342 cm^{-1} , une bande large et intense à 1035 cm^{-1} , des épaulements d'intensité variée dans la partie ascendante de

cette bande, comme à 1057 et 1108 cm^{-1} [Higgins et al. 1961; Gómez-Ordóñez et Rupérez 2011; Glavcheva et al. 2014] (Figure III-28).

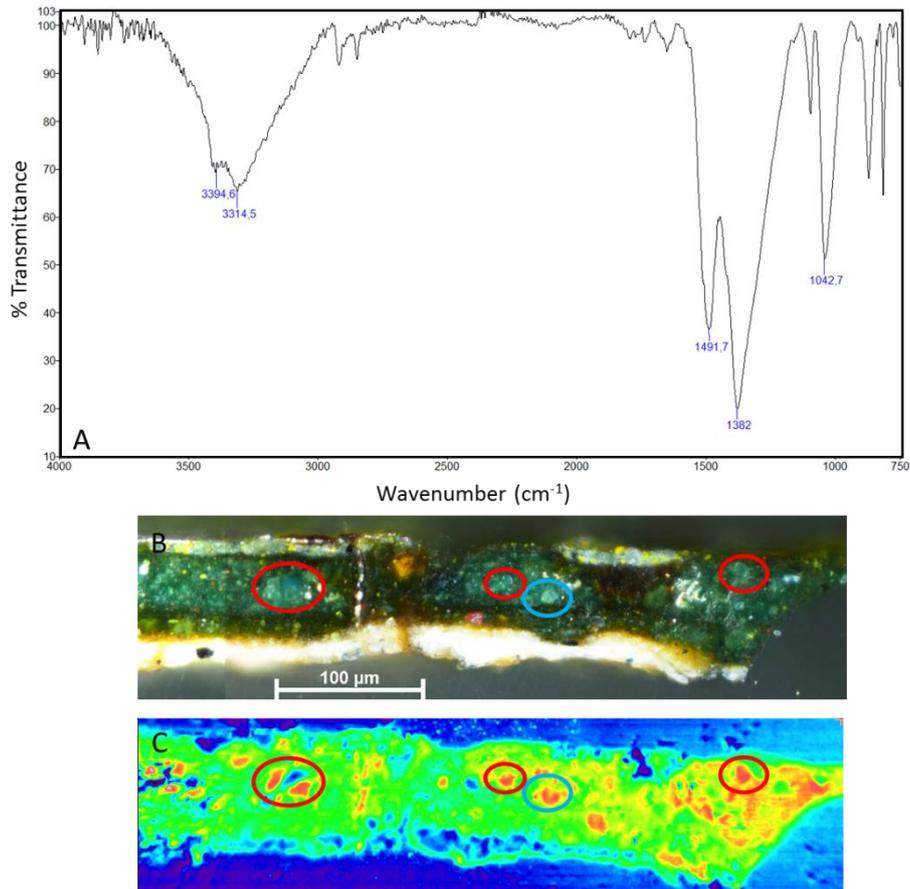


Figure III-27 : A) Spectre $\mu\text{FTIR-ATR}$ du grain entouré en bleu, correspondant à de la malachite. B) Image au microscope optique de l'échantillon 3453. C) Cartographie $\mu\text{FTIR-ATR}$ en fausses couleurs de la bande à 1492 cm^{-1} du même échantillon. Les taches orange, dont certaines sont entourées en rouge et bleu, correspondent aux grains de malachite dispersés dans les couches de verts au cuivre.

D'autre part, du carbonate de calcium est détecté dans les zones brunes des échantillons 3661 et 17135, identifiable d'une part grâce aux analyses MEB/EDS, qui attestent de la présence de calcium dans les échantillons, et d'autre part par les bandes FTIR intenses vers 1450 et 874 cm^{-1} [Böke et al. 2004; Kamba et al. 2013] (Figure III-29 pour les spectres des échantillons 3661 et 17135, et Figure III-11.C pour la cartographie FEG-MEB/EDS de l'échantillon 3661).

Ces résultats confirment les observations faites au microscope optique et au MEB, à propos de l'hétérogénéité des échantillons provenant d'œuvres historiques. L'étude du phénomène de brunissement nécessite ainsi de travailler sur des échantillons moins complexes, afin de pouvoir caractériser simplement et sans ambiguïté les transformations qui ont lieu au cours du changement chromatique.

Chapitre III

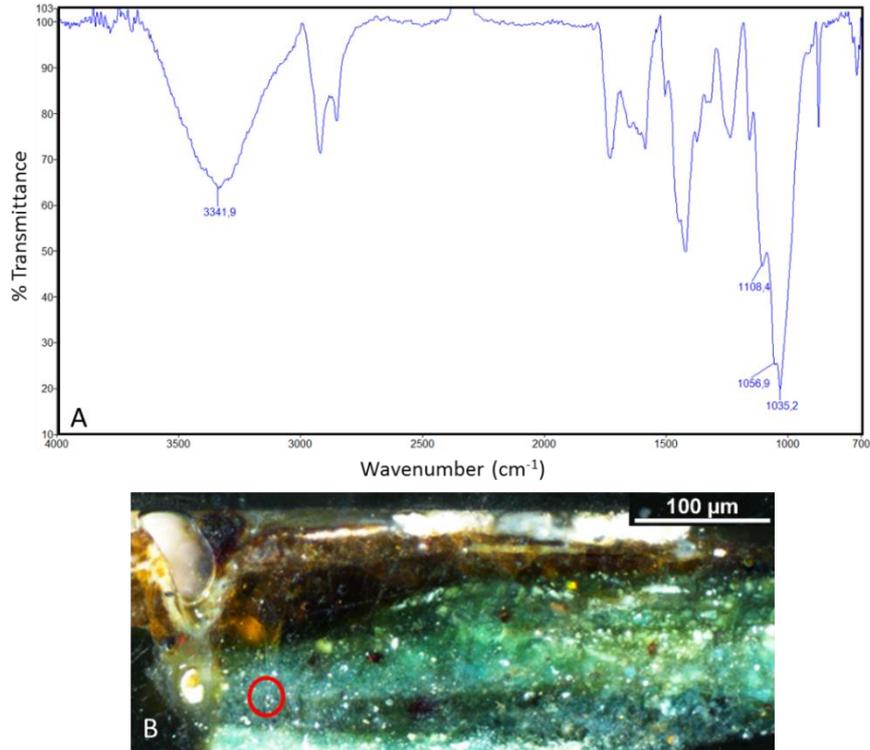


Figure III-28 : A) Spectre μ FTIR-ATR d'une zone contenant des polysaccharides, dont les bandes caractéristiques sont indiquées. B) Image au microscope optique de l'échantillon 2077, duquel provient le spectre A, dont l'emplacement est cerclé de rouge.

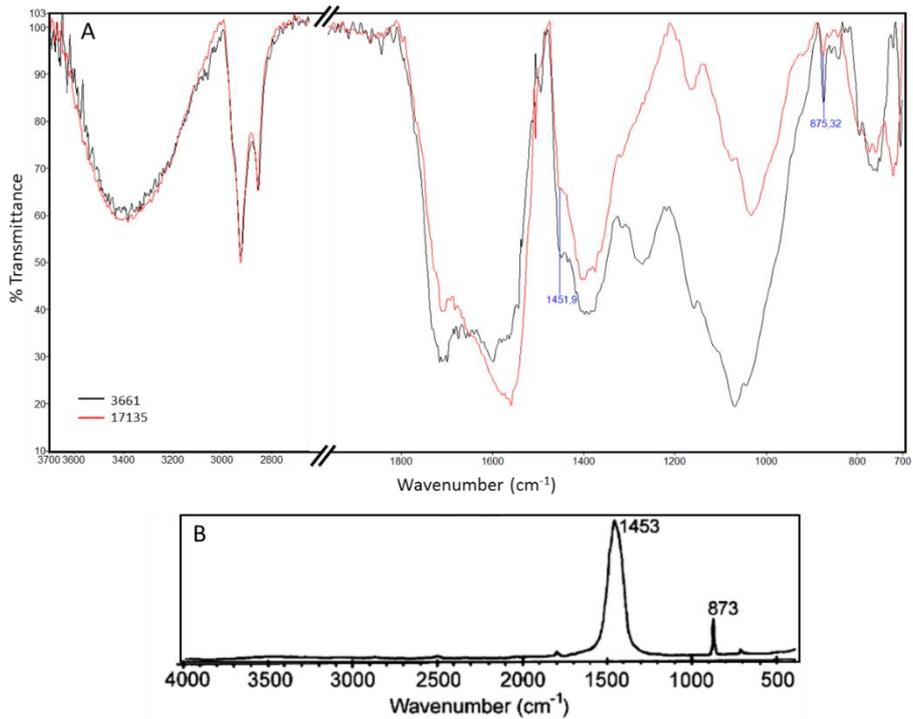


Figure III-29 : A) Spectres FTIR des zones brunes des échantillons historiques dans lesquels a été identifié du carbonate de calcium. B) Spectre FTIR de carbonate de calcium de référence [Böke et al. 2004].

Conclusion

Les résultats présentés dans ce chapitre permettent de comprendre aisément à quel point les prélèvements réalisés sur les œuvres du corpus sont hétérogènes, entre eux d'une part, mais également au sein même des couches contenant les pigments verts à base de cuivre. Nous avons essayé de sélectionner un petit nombre d'échantillons les plus représentatifs du corpus, afin d'étudier leur comportement vis-à-vis de l'altération et du changement chromatique auquel ils peuvent être sujets.

Les points suivants sont à retenir :

- Le brunissement n'est pas systématique. Deux typologies d'altération ont été observées : les couches contenant les pigments verts à base de cuivre peuvent être totalement ou seulement partiellement altérées.
- Nous avons mis en évidence la présence de fissures dans les zones altérées, qui seraient le point de départ de la diffusion des taches brunes. A partir de la surface, elles paraissent se développer le long de ces fissures vers les couches inférieures et/ou dans des directions perpendiculaires aux fissures.
- L'étude de la composition des couches concernées par le changement chromatique n'a pas permis de conclure quant à une incompatibilité des verts au cuivre avec d'autres pigments.

Le phénomène du brunissement apparaît ainsi intrinsèque au système pigment/huile, et semble dépendre seulement de la présence de complexes de cuivre et de leur environnement proche, c'est-à-dire l'huile dans laquelle les pigments sont dispersés. Il est toutefois très difficile d'étudier le complexe de cuivre et sa matrice organique au sein des prélèvements qui sont, on le rappelle, hétérogènes et différents les uns des autres.

Afin de comprendre l'origine du phénomène de brunissement qui touche les pigments verts à base de cuivre, et de caractériser les modifications ayant lieu au niveau du complexe de cuivre et de sa matrice organique au cours de l'altération, nous avons procédé en deux étapes. Dans la première étape (Chapitre IV), nous avons d'abord comparé les échantillons historiques, complexes et hétérogènes, à des échantillons simplifiés pigments/liant, préparés en laboratoire et altérés de manière naturelle ou artificielle, l'objectif étant avant tout de tester la pertinence de l'analyse d'échantillons modèles. Une telle étude comparative nécessite de disposer de techniques spectroscopiques permettant de sonder la matière à l'échelle de quelques microns. Les techniques utilisées sont la photoluminescence (ligne DISCO au synchrotron SOLEIL), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, et l'absorption des rayons X (XANES) au seuil K du cuivre sur la ligne ID21 de l'ESRF. Nous avons ainsi analysé de façon indépendante les deux composantes du pigment – complexes de cuivre et liant organique. Dans une deuxième étape (Chapitre V), nous avons tenté de déterminer les mécanismes physico-chimiques responsables du brunissement des verts au cuivre en sondant plus particulièrement les complexes métalliques – acétate et résinates de cuivre – à l'aide des spectroscopies RPE et d'absorption UV-visible, qui donnent des informations respectivement sur l'état électronique fondamental et les états électroniques excités des complexes.

Chapitre IV

Chapitre IV – Analyse comparative des échantillons historiques et des systèmes simplifiés

L'objectif de ce chapitre est de sonder les couches picturales contenant les pigments verts à base de cuivre par les spectroscopies de photoluminescence (PL) sous rayonnement synchrotron, μ -FTIR et XAS. Ces techniques présentent deux caractéristiques :

- Elles sondent aussi bien la composante organique – l'huile (PL, FTIR) – que la partie inorganique (XAS, FTIR), ce qui devrait nous permettre de déterminer au niveau de quelle composante le phénomène de brunissement trouve son origine.
- La taille pluri-micrométrique des faisceaux incidents permet d'étudier des échantillons « réels » de taille submillimétrique qui ont été prélevés sur des œuvres historiques, et de les comparer avec des systèmes simplifiés synthétisés en laboratoire.

La comparaison entre ces deux types d'échantillons permettra de valider l'analyse de systèmes modèles pour l'étude d'un phénomène touchant des œuvres historiques, afin de pouvoir par la suite étudier plus précisément les systèmes simplifiés par des techniques capables d'analyser uniquement des échantillons de grande taille, mais dont la résolution spectrale est plus élevée (voir Chapitre V).

IV.A. Caractérisation des pigments utilisés dans la préparation des échantillons modèles

L'acétate et le résinate de cuivre représentent les constituants initiaux de tous les échantillons modèles. Des analyses en FTIR-ATR et Raman ont été réalisées afin de caractériser ces deux pigments : il s'agit pour le premier d'un acétate de cuivre monohydrate et pour le second d'un abiétate de cuivre, tous deux possédant une structure bimétallique pontée. Le résinate de cuivre est également constitué de composés monodentates, probablement produits lors de la réaction entre l'acétate de cuivre et les résines terpéniques à l'origine de la fabrication du pigment. Ces différents résultats sont déduits de la position des bandes caractéristiques des liaisons C=O des carboxylates de cuivre en FTIR-ATR [Deacon et Phillips 1980; Hu et al. 1992; Nakamoto 2009].

La structure de l'acétate de cuivre déduite de la littérature [Brown et Chidambaram 1973] est présentée à la Figure IV-1. La structure exacte du résinate de cuivre est inconnue dans la littérature, le pigment ne possédant pas de structure cristallisée caractérisable par Diffraction des Rayons X (XRD) ; toutefois, nous pourrions présenter cette structure dans le Chapitre V suivant, grâce à l'analyse du pigment par spectroscopie RPE.

La caractérisation du complexe d'acétate de cuivre est de grande importance puisque les résultats présentés dans cette partie IV.A serviront de base à la compréhension du phénomène de brunissement auquel sont sujets les échantillons modèles et historiques.

Le Tableau IV-1 résume les résultats obtenus sur les complexes d'acétate et de résinate de cuivre dans les pigments natifs. Les spectres de FTIR-ATR, Raman et DRX sont présentés en Annexe 2.

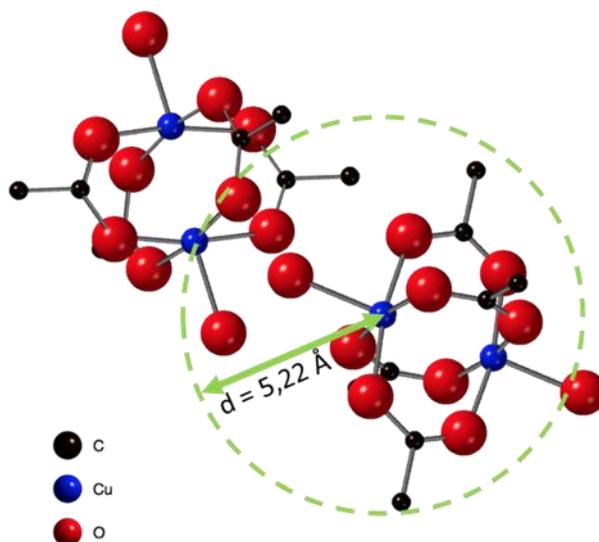


Figure IV-1 : Représentation de deux dimères d'acétate de cuivre. La plus courte distance Cu-Cu interdimère (5.22 Å) est matérialisée par le cercle pointillé vert. Cette représentation a été obtenue d'après les données cristallographiques de la référence [Brown et Chidambaram 1973].

	Acétate de cuivre (Ac)	Résinate de cuivre (Res)	Technique analytique utilisée
Type de complexe	Acétate de cuivre monohydrate : $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_2$	Abiétate de cuivre : $[\text{Cu}(\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_2$	XRD (Ac uniquement) FTIR Raman
Géométrie du complexe	Structure bimétallique pontée	Structure bimétallique pontée + Complexes monodentates	FTIR
Distance entre deux dimères	5,22 Å		XRD (Ac uniquement)
Autres complexes de cuivre présents	~ 1 % d'acétate de cuivre anhydre	Présence de plusieurs types de complexe (produits secondaires formés au cours de la réaction de l'acétate de cuivre avec les résines terpéniques)	XRD (Ac uniquement) FTIR (Res uniquement) XAS (Res uniquement)

Tableau IV-1 : Bilan des analyses des complexes d'acétate et de résinate de cuivre par FTIR, XRD et XAS.

IV.B. Colorimétrie des échantillons modèles

Le brunissement des verts au cuivre étant une manifestation visuelle, il est intéressant de pouvoir quantifier le changement de couleur qui a lieu au cours du vieillissement des échantillons modèles. L'aspect visuel des acétate et résinate de cuivre natifs est représenté sur la Figure IV-2.

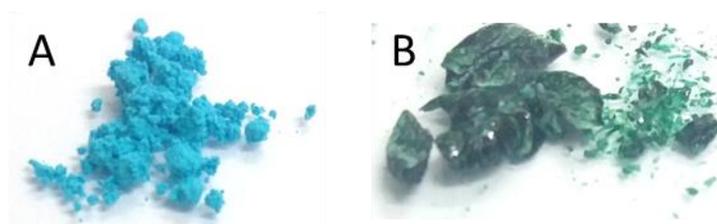


Figure IV-2 : A) Acétate de cuivre. B) Résinate de cuivre séché.

Les coordonnées colorimétriques des pigments natifs sont présentées dans le Tableau IV-2. La composante vert/rouge du résinate est assez proche de celle de l'acétate de cuivre, la négativité de la valeur de a^* correspondant à une teinte verte. En revanche la composante jaune/bleu est différente entre les deux pigments : dans l'acétate de cuivre b^* est négatif, ce qui indique une couleur plutôt bleue, alors que dans le résinate de cuivre b^* est positif, c'est-à-dire à domination jaune. Visuellement, l'acétate est en effet davantage bleu que le résinate de cuivre.

Echantillon	Traitement	L*	a*	b*	Δh
Ac	Natif	70	-45	-21	-
Res	Natif	35	-52	13	-
AcHL	Séché 10 mois	54	-14	42	-
	NV jaune	65	0	43	-18
	NV vert	47	-8	40	-7
	D	47	5	35	-27
	Th	40	19	39	-44
AcHLC	Séché 10 mois	57	-16	38	-
	NV	38	-8	28	-7
	D	67	-34	21	35
	Th	57	5	47	-29
ResHL	Séché 10 mois	56	-21	41	-
	NV	72	2	36	-30
	Th	64	6	53	-34
ResHLC	Séché 10 mois	48	-25	32	-
	NV	68	2	45	-56
	D	13	1	0	-128
	Th	53	13	48	-68

Tableau IV-2 : Coordonnées colorimétriques CIE $L^*a^*b^*$ des pigments natifs (Ac = acétate de cuivre ; Res = résinate de cuivre) et des films réalisés à partir du mélange de ces pigments dans l'huile de lin crue (HL) ou cuite (HLC). La dernière colonne (Δh) contient les variations de l'angle de teinte h pour chaque échantillon vieilli : $\Delta h = h_{\text{séché}} - h_{\text{vieilli}}$, avec h l'angle entre le point de coordonnées (a^*, b^*) et le point de coordonnées (1,0).

Après avoir été étalés sur lame de verre, les échantillons modèles ont été laissés à sécher dans le noir et à l'air libre : tous ont pris une teinte verte, comme illustré à la Figure IV-3.

Le vieillissement naturel, effectué durant 5 ans dans le noir et à l'air libre, a entraîné divers effets selon les mélanges (Figure IV-3). En effet, le mélange AcHL s'est quelque peu modifié durant les cinq ans de vieillissement, laissant apparaître à la fois des zones vertes et d'autres devenues plutôt jaune foncé. En revanche, le mélange AcHLC est resté vert, ce qui montre la résistance plus forte de l'huile de lin cuite (HLC) par rapport à l'huile crue (HL). De leur côté, les deux mélanges de résinate ont évolué vers des teintes jaune-orange, peut-être un peu plus foncé pour ResHLC que pour ResHL. Cela confirme la plus grande susceptibilité du résinate de cuivre à la dégradation, et contribue à expliquer pourquoi le pigment a été abandonné par les peintres quelques siècles avant l'acétate de cuivre.

Il est très clair, d'après la Figure IV-3, que si l'illumination à 410 nm a un effet brunissant sur le ResHLC – la tache brune est visible au centre de l'échantillon –, elle n'induit en revanche qu'un changement de la nuance de vert sur AcHLC : l'échantillon passe en effet d'une teinte vert-jaune à une teinte plutôt vert-bleu.

Certains échantillons, après leur préparation, ont été soumis à un vieillissement thermique en enceinte à 60°C sous vide pendant 21 jours, puis laissés à vieillir naturellement durant cinq ans dans le noir et à l'air libre. A la sortie de l'enceinte de vieillissement thermique, ils avaient tous une teinte brune, plus ou moins foncée selon les échantillons, et qui n'a pas évolué pendant les cinq ans de vieillissement naturel.

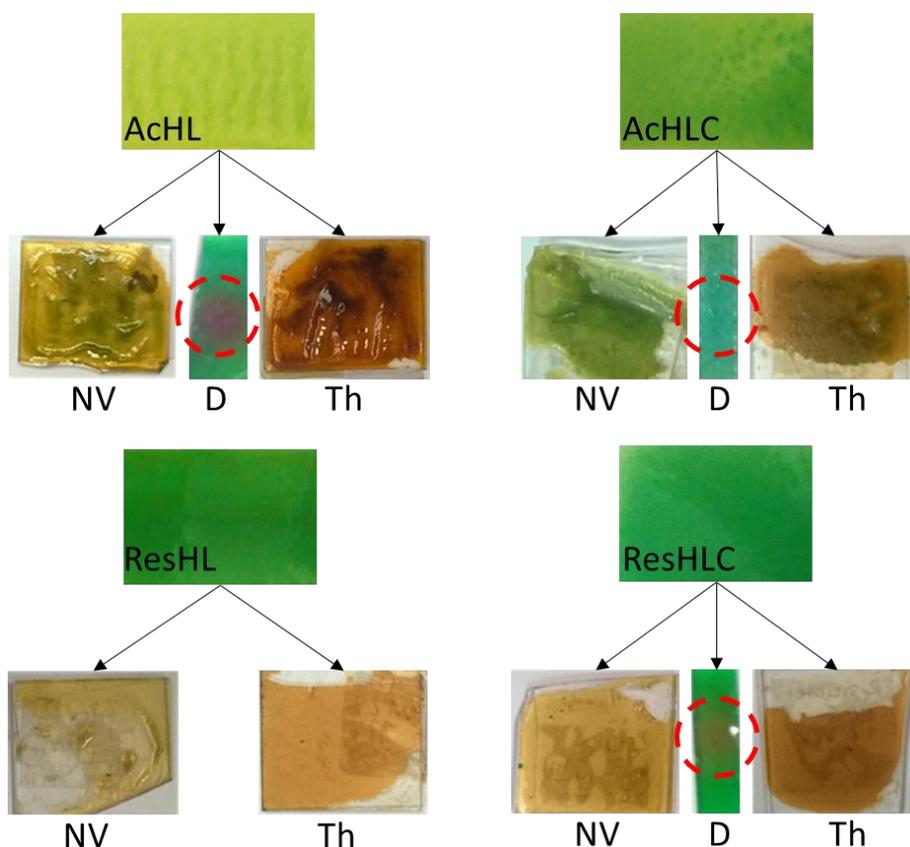


Figure IV-3 : Mélanges pigment-huile, séchés 10 mois et après différents traitements. NV = naturellement vieilli pendant 5 ans ; D = illuminé à 410 nm pendant 16h à l'aide d'une diode électroluminescente, la zone illuminée est cerclée en rouge ; Th = vieilli thermiquement pendant 21 jours à 60°C sous vide puis naturellement à l'air libre et dans le noir pendant 5 ans.

Des mesures de colorimétrie ont été réalisées sur tous ces mélanges. Les coordonnées L^* , a^* , b^* sont indiquées dans le Tableau IV-2. Afin de considérer le phénomène de brunissement de manière quantitative, nous considérerons que :

- le brunissement correspond à une variation de la composante a^* – composante vert/rouge –, de valeurs négatives vers des valeurs positives
- un changement de couleur est significatif si la variation de l'angle de teinte Δh est supérieure à 10° .

Pour les quatre échantillons séchés 10 mois, les coordonnées a^* et b^* sont assez proches, comme le montre la Figure IV-4. On note toutefois que la composante a^* des deux mélanges à base de résinate de cuivre tend plus vers le vert que celle des mélanges préparés à partir d'acétate de cuivre.

L'évolution des coordonnées a^* et b^* montre que :

- L'échantillon AcHLC naturellement vieilli et la zone verte d'AcHL naturellement vieilli sont restés verts : cela est valable à la fois visuellement et quantitativement, puisque les variations de l'angle de teinte sont dans les deux cas inférieures à 10° (voir Tableau IV-2).
- Excepté pour le photovieillissement, les différents échantillons sont sujets aux mêmes variations de couleur.

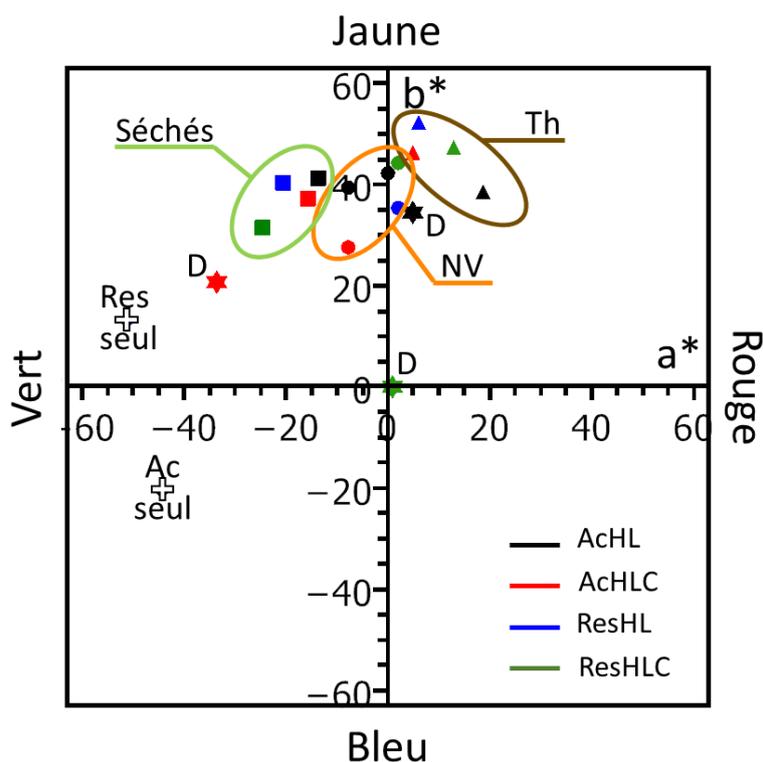


Figure IV-4 : Position des mélanges en fonction de leurs coordonnées colorimétriques a^* et b^* . En noir AcHL, en rouge AcHLC, en bleu ResHL et en vert ResHLC. Les croix représentent les pigments seuls, les carrés correspondent aux mélanges séchés 10 mois, les ronds aux mélanges vieillis naturellement (NV), les étoiles aux mélanges illuminés à 410 nm (D) et les triangles aux mélanges vieillis thermiquement (Th).

En effet, la composante a^* est négative pour les mélanges séchés, tend à s'annuler dans le cas des mélanges vieillis naturellement (NV), et devient positive pour les échantillons vieillis thermiquement (Th). Cela est cohérent avec le fait que les échantillons vieillis naturellement semblent avoir plus jauni que bruni, alors que les échantillons vieillis thermiquement présentent une teinte indéniablement brune. On trouve ainsi une certaine continuité dans les effets des méthodes de brunissement : le vieillissement thermique a un effet plus brunissant que le vieillissement naturel.

Les variations de la composante b^* indiquent un léger effet de jaunissement au fil des vieillissements – photovieillissement excepté – puisque sa valeur augmente légèrement, avec le vieillissement thermique principalement, et pour les mélanges à base de résinate de cuivre. Cela est dû à un phénomène bien connu dans la littérature, qui est le jaunissement des huiles résultant de leur vieillissement [Doerner 1949; De Langlais 1959; Lazzari et Chiantore 1999; Ioakimoglou et al. 1999; Vandenaabeele et al. 2000; Mallegol et al. 2001].

En revanche, le photovieillissement n'a pas le même effet en fonction du mélange illuminé (représenté par des étoiles sur la Figure IV-4). Dans tous les cas, on remarque qu'il a un effet bleuissant que n'ont pas les autres méthodes de vieillissement – même si pour AchL cet effet n'est pas significatif. Cela est dû à la longueur d'onde d'émission de la LED employée, 410 nm, qui induit davantage de modifications dans cette région du spectre.

IV.C. Photoluminescence des systèmes pigment/huile

IV.C.1. Photoluminescence des huiles seules

Trois bandes sont repérées sur les spectres de luminescence des huiles (Figure IV-5) : une de faible intensité à 340 nm, puis deux bandes d'intensité plus élevée à 420 et 520 nm. On rappelle que le pic intense à 560 nm est dû au laser d'excitation et non à l'échantillon (voir Chapitre II).

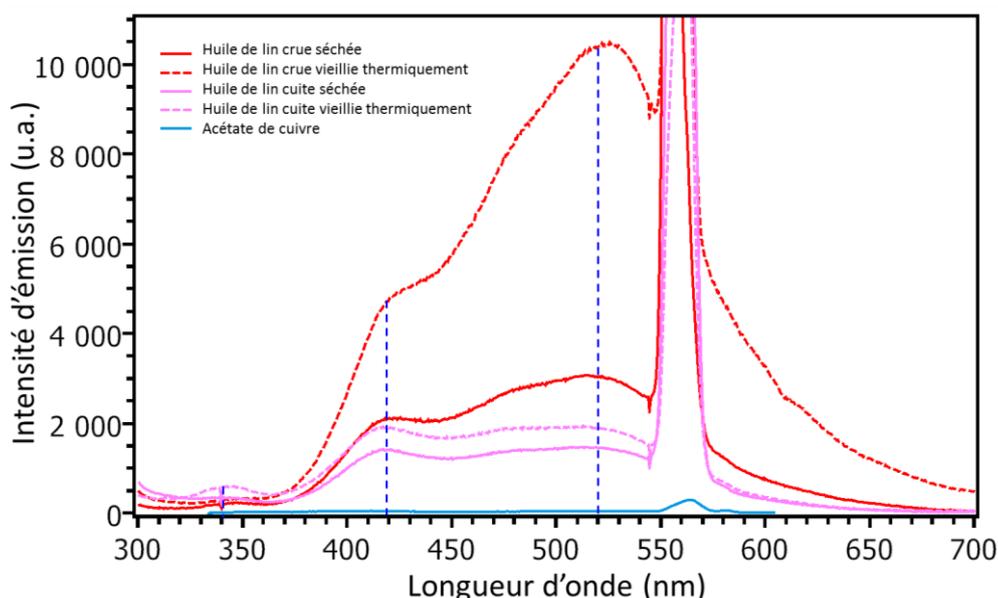


Figure IV-5 : Spectres de luminescence des huiles (séchée 10 mois en traits pleins ; vieillie thermiquement en tirets) : en rouge l'huile de lin crue, en rose l'huile de lin cuite. Le spectre bleu correspond à la luminescence de l'acétate de cuivre.

Il est connu que le vieillissement des huiles induit généralement une augmentation de l'intensité de fluorescence, causée par la formation d'espèces fluorescentes [De la Rie 1982a]. Nous le vérifions ici, puisque les spectres de luminescence des huiles de lin crue et cuite vieillies thermiquement sont plus intenses que ceux des huiles séchées 10 mois. Cependant l'écart entre l'intensité de luminescence de l'huile séchée 10 mois et huile vieillie thermiquement est bien plus important dans le cas de l'huile crue : l'intensité a plus que triplé avec le traitement thermique. En revanche, elle a augmenté de seulement 30 % pour l'huile cuite, ce qui prouve que l'huile cuite est moins sensible au vieillissement.

Le spectre de luminescence de l'acétate de cuivre, acquis dans les mêmes conditions, a été ajouté à la Figure IV-5. L'intensité de luminescence de l'acétate de cuivre est négligeable par rapport à celle de l'huile, ce qui implique que les modifications observées au niveau des mélanges sont attribuables uniquement à la matrice organique dans laquelle le pigment a été dispersé.

IV.C.2. Photoluminescence des films séchés 10 mois

En photoluminescence, les spectres des mélanges AcHL et ResHL séchés 10 mois présentent les mêmes bandes que ceux de l'huile seule, à 420 et 530 nm – avec un léger décalage pour cette dernière –, toutefois à des intensités fortement réduites (Figure IV-6). Le pigment semble ainsi avoir un effet inhibiteur sur l'intensité de luminescence de la matière organique – phénomène de *quenching* –, comme cela a déjà pu être relevé dans la littérature [De la Rie 1982a].

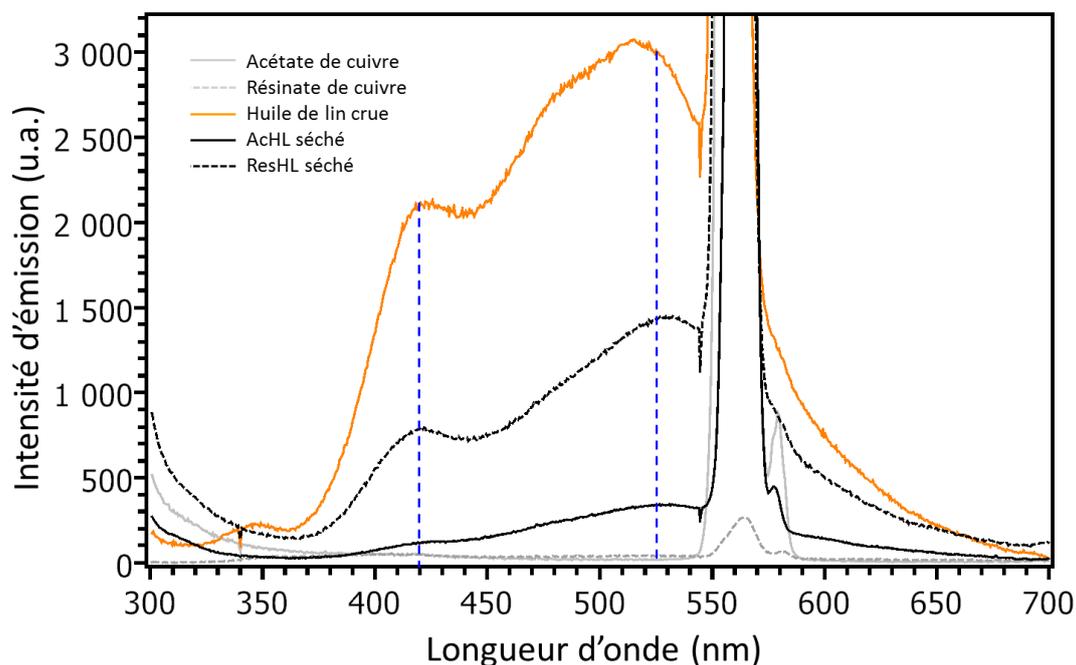


Figure IV-6 : Spectre de luminescence des mélanges AcHL (en trait plein noir) et ResHL (en pointillés noirs) séchés 10 mois. Les spectres de l'acétate de cuivre seul (en trait plein gris), du résinate de cuivre seul (en pointillés gris) et de l'huile de lin crue séchée 10 mois (en orange) ont été ajoutés pour référence.

Il est à noter que le spectre du mélange ResHL présente une intensité de luminescence plus élevée que celui d'AcHL. Or, on le rappelle, la concentration en pigment est plus importante pour les mélanges à base d'acétate de cuivre que pour ceux à base de résinate de cuivre – 2 % en masse pour les premiers,

1,1 % en masse pour les seconds. L'intensité supérieure des spectres du mélange ResHL s'explique bien par le fait que **le signal de photoluminescence est dû à l'huile entourant le complexe de cuivre.**

IV.C.3. Vieillissement des systèmes modèles pigment/liant

Les mêmes tendances sont observées au cours du vieillissement des mélanges AchL et ResHL (Figure IV-7). L'intensité des bandes de photoluminescence augmente effectivement avec le vieillissement, de manière encore plus importante pour le vieillissement thermique que pour le photovieillissement en ce qui concerne la bande à 530 nm. En revanche, la bande à 420 nm est plus intense sur les spectres des mélanges photovieillis que vieillis thermiquement.

Il semble que le vieillissement thermique ait bien plus d'effet sur le mélange ResHL que sur AchL. En effet, l'intensité du spectre du mélange vieilli thermiquement est presque trois fois supérieure à celle du spectre du mélange séché 10 mois pour AchL. Dans le cas de ResHL, le rapport des intensités de bandes entre échantillon vieilli thermiquement et séché 10 mois est supérieur à 5. Cela prouve une fois encore la plus grande réponse en photoluminescence du résinate de cuivre par rapport à l'acétate de cuivre.

Ces résultats rejoignent les observations d'autres auteurs, pour lesquels les vernis et l'huile ont une plus forte fluorescence lorsqu'ils vieillissent – et présentent également un effet de jaunissement [De la Rie 1982a; Mallegol et al. 2001]. En effet, le vieillissement de la matière organique entraîne la formation de produits d'oxydation comportant des insaturations, ce qui implique un plus grand nombre de transitions $\pi \rightarrow \pi^*$, et ainsi une plus grande intensité de fluorescence. C'est également le cas dans nos échantillons, et nos résultats montrent que le photovieillissement conduit à des réponses similaires à celles obtenues par vieillissement thermique, toutefois en favorisant l'émission à 420 nm.

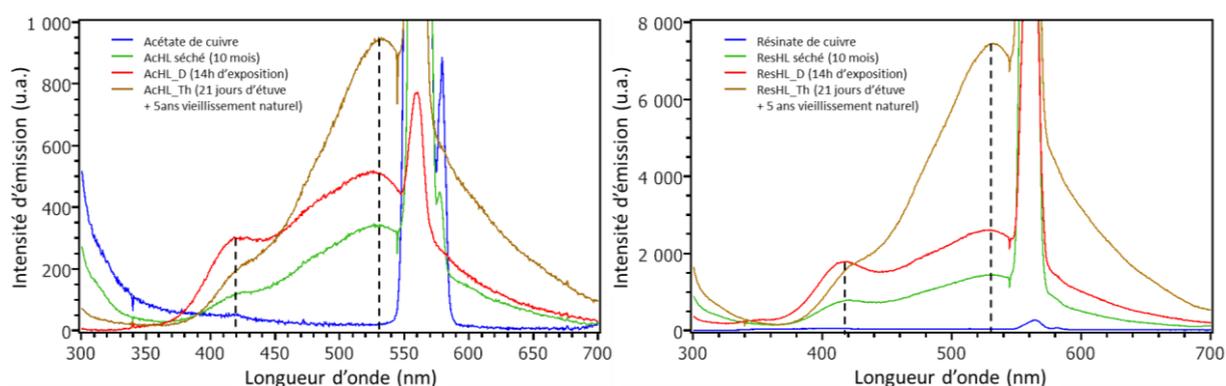


Figure IV-7 : Spectres de luminescence des pigments seuls (en bleu) et des mélanges séchés 10 mois (en vert), illuminés à 410 nm (en rouge) et vieillis thermiquement (en brun). A gauche le mélange AchL, à droite le mélange ResHL.

Les spectres de luminescence du mélange AchL – quel que soit l'état de vieillissement – sont moins intenses que ceux du mélange ResHL : cela confirme le fait que le résinate de cuivre donne une meilleure réponse que l'acétate de cuivre, à cause de la matrice organique qui entoure le complexe de cuivre.

IV.C.4. Photoluminescence des échantillons historiques

Cinq parmi les six échantillons présentés dans le paragraphe précédent ont pu être analysés par photoluminescence : les deux prélèvements de la *Madone de Lorette* de Raphaël – les échantillons 2068 et 2077 –, ainsi que celui de sa copie, le 3502, celui de la *Pietà, ou déposition de croix* de Fouquet, le 3453, et celui de la *Sainte Anne* de De Vinci, le 17135.

Des mesures ont été réalisées à la fois en imagerie et en spectroscopie, afin d’avoir une caractérisation la plus complète possible. En imagerie, les couches contenant les verts au cuivre apparaissent assez sombres, et sont même identifiées grâce à cela. En effet, l’intensité de luminescence de la résine d’enrobage des échantillons est assez importante, tout comme celle des couches de préparation ou d’impression, car elles sont souvent à base de blanc de plomb qui est, lui, photoluminescent [De la Rie 1982b; Gonzalez et al. 2017].

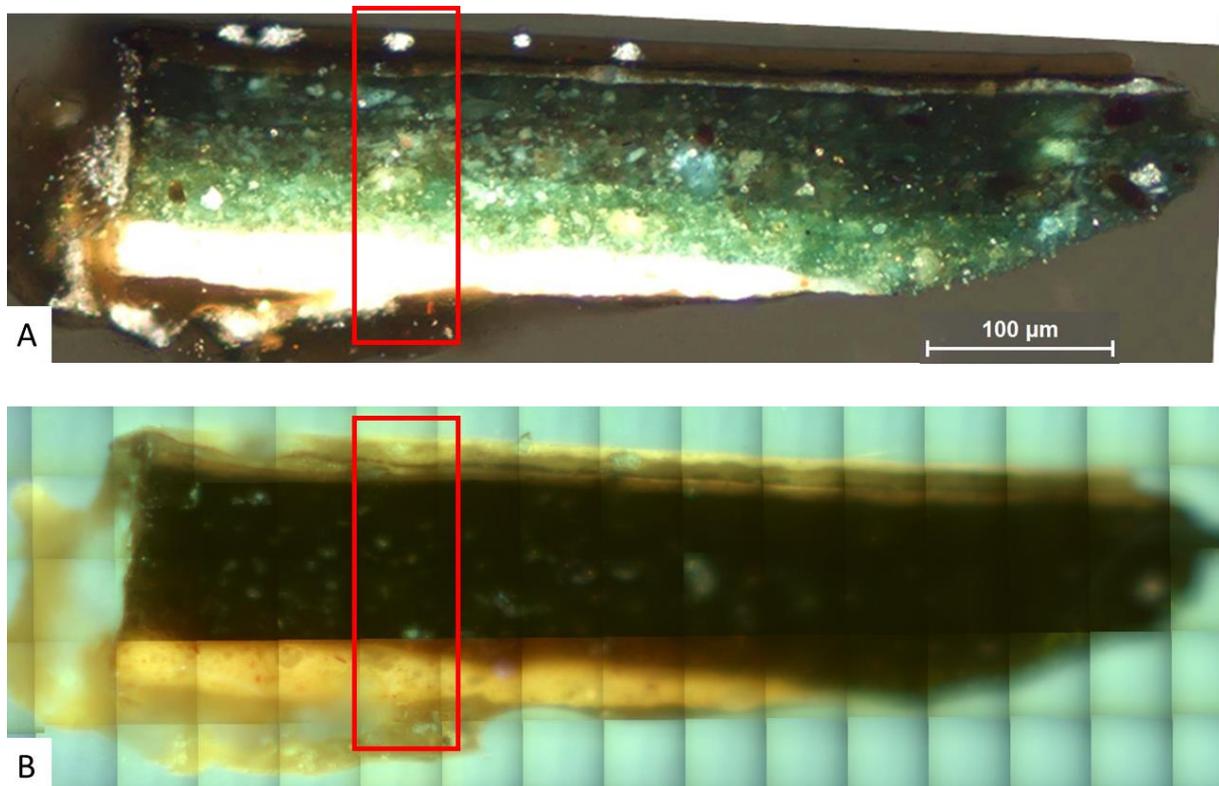


Figure IV-8 : A) Image au microscope optique de l'échantillon 2068 (*Madone de Lorette*, échantillon non altéré). B) Image de photoluminescence en fausses couleurs RGB du même échantillon, enregistrée pour une excitation à $\lambda_{exc} = 280 \text{ nm}$; les couleurs bleu, vert et rouge correspondent respectivement aux filtres de détection 412-438 nm, 499-529 nm et 641-708 nm.

Les Figure IV-8 et Figure IV-9 présentent les images de photoluminescence en fausses couleurs RGB de deux échantillons : le premier, 2068, n'est pas altéré et le second, 3453, est altéré en partie. Si la stratigraphie des échantillons n'est pas discernable sur ces images – la succession des différentes couches contenant des verts au cuivre consiste en une seule couche d'aspect sombre –, les autres couches sont aisément repérées, ainsi que les zones pour lesquelles les verts au cuivre sont altérés. En

effet, ces dernières sont visibles sur la Figure IV-9.B, car elles apparaissent plus claires que le reste des deux couches de verts au cuivre. Les images des trois autres échantillons sont reportées en Annexe 3.

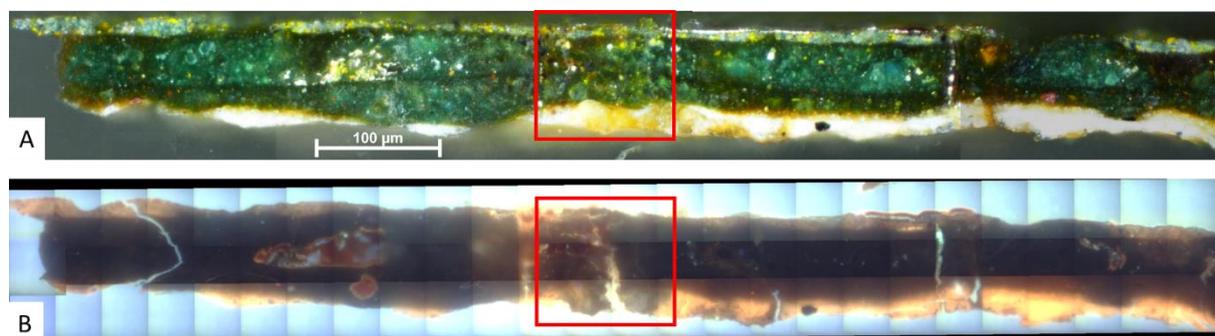


Figure IV-9 : A) Image au microscope optique de l'échantillon 3453 (Pietà, ou déposition de croix, échantillon partiellement altéré). B) Image de photoluminescence en fausses couleurs RGB du même échantillon, enregistrée pour une excitation à $\lambda_{exc} = 280 \text{ nm}$; les couleurs bleue, verte et rouge correspondent respectivement aux filtres de détection 412-438 nm, 499-529 nm et 641-708 nm.

Les résultats des mesures de spectroscopie de photoluminescence donnent, pour chacun des échantillons, les mêmes signaux que pour les échantillons modèles : une bande à 420 nm, un épaulement à 480 nm et une autre bande à 530 nm (Figure IV-10). Ces bandes sont présentes indépendamment de l'état d'altération des échantillons. Toutefois leur intensité de luminescence varie d'un échantillon à un autre et elle est surtout plus intense sur les spectres acquis sur une zone altérée que sur une zone non altérée.

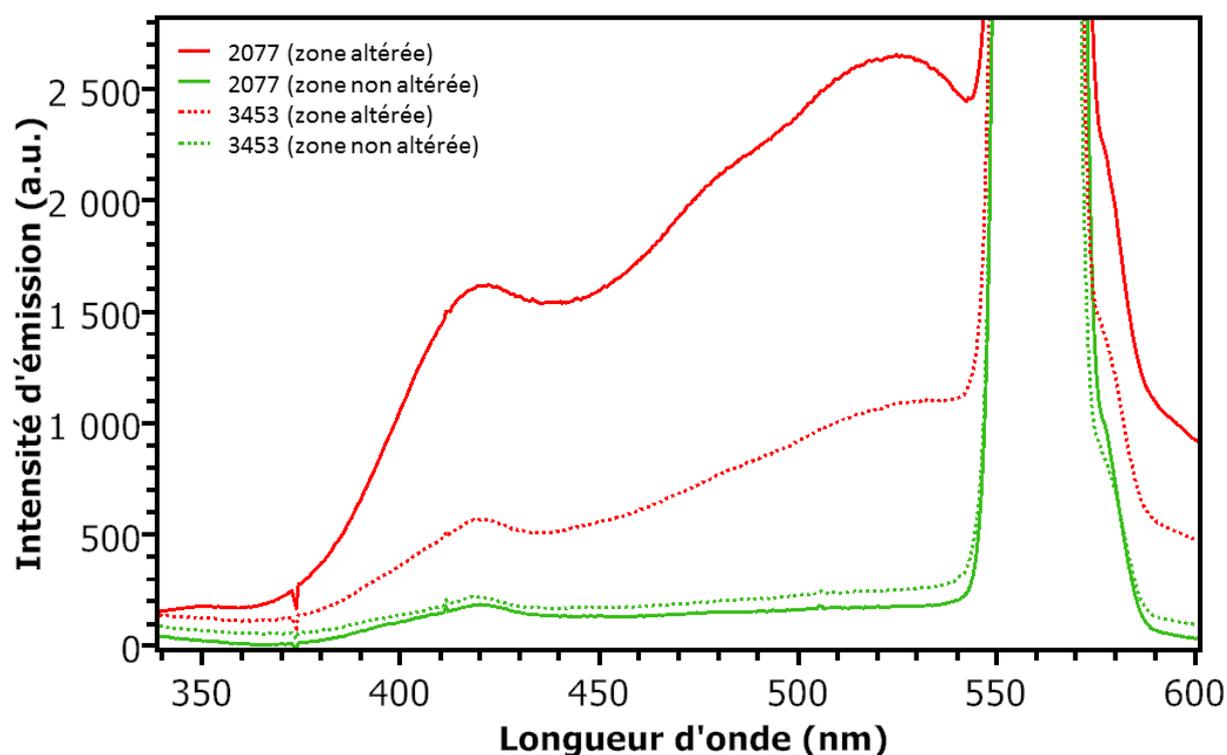


Figure IV-10 : Spectres de luminescence des deux échantillons historiques partiellement altérés. En rouge les spectres acquis dans des zones altérées, et en vert ceux de zones non altérées. La longueur d'onde d'excitation est $\lambda_{exc} = 280 \text{ nm}$.

L'intensité est en effet plus élevée sur les spectres des zones brunes que sur ceux des zones restées vertes. Ce phénomène est d'autant plus remarqué au sein des échantillons altérés en partie : les échantillons 2077 et 3453 ont tous deux un spectre de luminescence d'intensité plus élevée dans leur zone altérée que dans leur zone non altérée, comme illustré à la Figure IV-10.

Ces résultats rejoignent d'une part les observations faites sur les images en fausses couleurs RGB des échantillons, pour lesquelles les zones altérées sont plus claires que celles restées vertes, et d'autre part les conclusions tirées de l'analyse des systèmes simplifiés pigment/huile.

IV.C.5. Bilan des analyses par spectroscopie de photoluminescence

Le Tableau IV-3 résume les résultats obtenus par photoluminescence, à la fois sur les échantillons modèles et historiques.

	Systèmes pigment/huile	Echantillons historiques
Information obtenue par PL	Emission due à la matière organique	
Effet du vieillissement / de l'altération sur la photoluminescence	Augmentation de l'intensité de luminescence dans les zones/échantillons altéré(e)s	
Cette technique analytique permet de montrer la similitude de comportement des échantillons modèles et historiques lors de leur altération. → Validation de l'utilisation de systèmes simplifiés pour l'étude d'un phénomène touchant des systèmes complexes hétérogènes et difficiles à caractériser complètement		

Tableau IV-3 : Bilan des résultats obtenus par spectroscopie de photoluminescence, à la fois sur les échantillons modèles et historiques.

IV.D. Suivi par spectroscopies vibrationnelles de l'évolution de la matrice organique et du complexe de cuivre au cours du vieillissement

Les spectroscopies vibrationnelles permettent de sonder à la fois le liant organique et le pigment qui y est dispersé. De manière générale, la contribution des bandes de l'huile est largement majoritaire sur les spectres FTIR et Raman des mélanges, ce qui rend difficile le suivi de l'évolution de bandes caractéristiques des complexes de cuivre – en Raman les bandes du pigment sont même indétectables. Nous essaierons toutefois dans cette partie de relever les tendances observées en FTIR dans les régions 1625-1535 cm^{-1} et 1460-1385 cm^{-1} , qui sont les gammes d'énergie correspondant aux modes de vibration respectivement asymétrique et symétrique des liaisons C=O des carboxylates de cuivre [Deacon et Phillips 1980; Hu et al. 1992; San Andrés et al. 2010; Salvadó et al. 2013; Conti et al. 2014]. L'intervalle 400-600 cm^{-1} nous intéresse également, car c'est dans cette région du spectre que sont actifs les modes de vibration des liaisons Cu-O [Heyns 1972; Drozdowski et Brozyna 2005; San Andrés et al. 2010].

IV.D.1. FTIR-ATR / Raman des films séchés

Spectroscopie FTIR

Les spectres FTIR-ATR des mélanges AchL et AchLC séchés 10 mois sont très similaires. Les seules différences mises en évidence concernent l'intensité de quelques bandes (voir Annexe 4.1. pour la comparaison des mélanges).

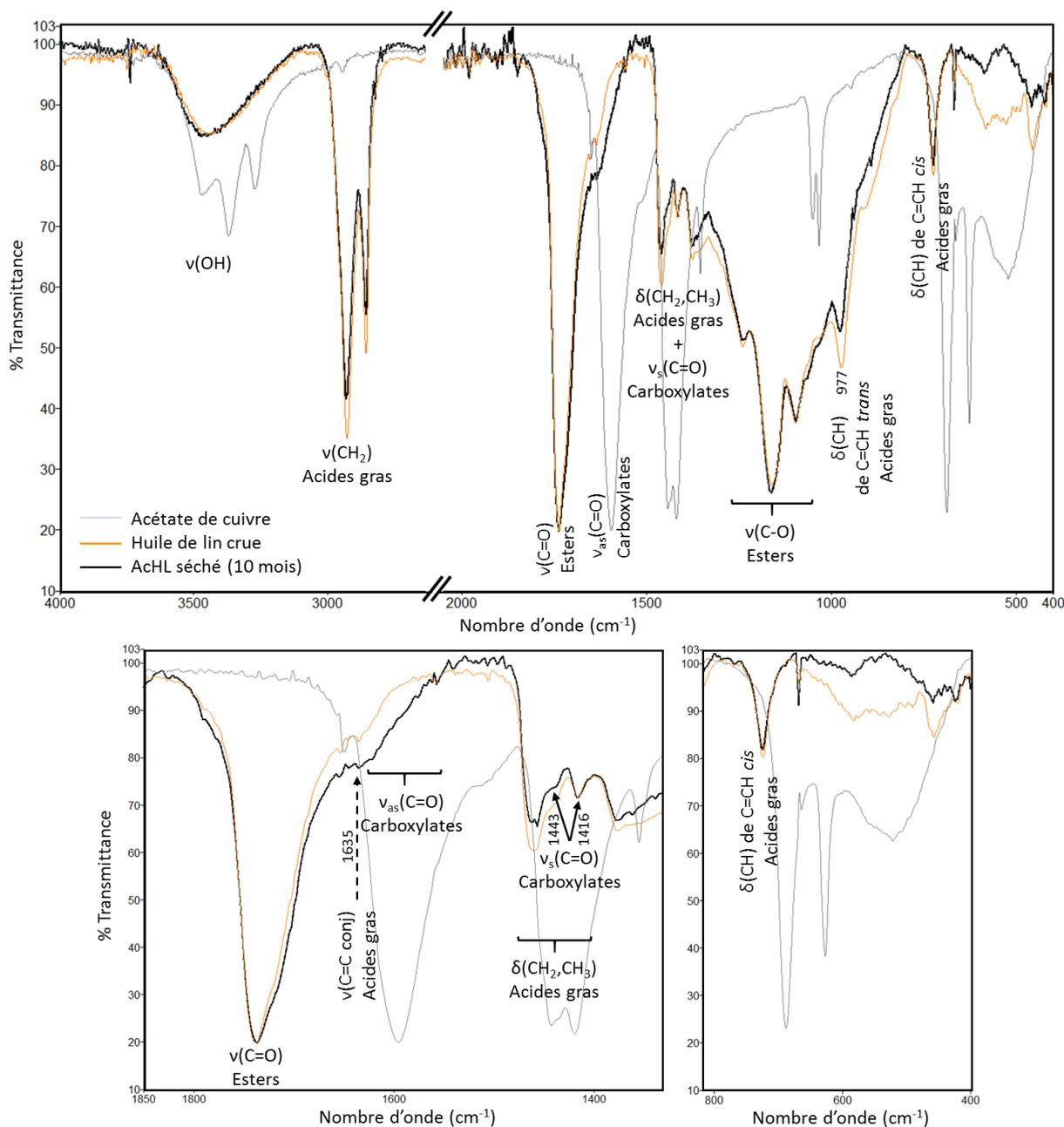


Figure IV-11 : Spectres FTIR-ATR du mélange AchL séché 10 mois (en noir). Les spectres FTIR de l'acétate de cuivre seul (en gris) et de l'huile de lin crue séchées 10 mois (en orange) ont été ajoutés pour référence. En bas à gauche, agrandissement de la région [1350 cm^{-1} ; 1850 cm^{-1}], contenant notamment les bandes caractéristiques des carboxylates de cuivre. A droite, agrandissement de la région [400 cm^{-1} ; 800 cm^{-1}] contenant les éventuelles bandes des liaisons Cu-O.

Le spectre du mélange AcHL séché 10 mois est principalement composé **de bandes attribuées à l'huile** (voir Figure IV-11). Parmi ces bandes, quelques modifications ont lieu par rapport à l'huile séchée. L'intensité accrue de l'épaulement à 1635 cm^{-1} peut être remarquée, ainsi que l'intensité plus faible de la bande à 977 cm^{-1} . Ces deux signaux sont attribués à des modes de vibration des doubles liaisons C=C, respectivement conjuguées et *trans* [Meilunas et al. 1990; Ioakimoglou et al. 1999; Van der Weerd 2002; Oyman et al. 2005; Schönemann et Edwards 2011].

Concernant les quelques bandes de ce spectre dues au pigment, l'élongation $\nu_{\text{asym}}(\text{C=O})$ de l'acétate de cuivre, à 1595 cm^{-1} [San Andrés et al. 2010; Salvadó et al. 2013], a disparu suite au mélange avec l'huile.

La bande à 1416 cm^{-1} peut être attribuée à la fois au pigment et à l'huile. En effet, elle peut être identifiée comme une élongation $\nu_3(\text{C=O})$ du complexe de cuivre [Hu et al. 1992; San Andrés et al. 2010; Salvadó et al. 2013] ; mais elle correspond également aux élongations $\nu(\text{C-O})$ des esters et aux déformations $\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$ des acides gras [Meilunas et al. 1990; Lazzari et Chiantore 1999; Van der Weerd 2002; Schönemann et Edwards 2011]. On peut donc supposer que sa présence dans ce spectre tient plus de la contribution de l'huile que de celle du pigment.

D'autre part, on observe sur le spectre du mélange séché la présence d'un autre signal associé au mode de vibration $\nu_{\text{sym}}(\text{C=O})$: un léger épaulement se devine à 1443 cm^{-1} [Hu et al. 1992; Doménech-Carbó et al. 2006].

La région $400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ est difficile à exploiter à cause du faible rapport signal/bruit. Les bandes visibles dans cette région l'étant également sur le spectre FTIR de l'huile de lin seule, elles peuvent difficilement être associées à des liaisons Cu-O.

De même que pour les mélanges d'acétate et d'huile, **la contribution des bandes de l'huile est majoritaire dans les spectres FTIR des mélanges ResHL et ResHLC**, même si les intensités ne sont pas identiques à celles du spectre d'huile seule (Figure IV-12 pour ResHL et Annexe 4.1. pour ResHLC). Les bandes caractéristiques de la dégradation de l'huile, que sont les épaulements à 1786 et 1717 cm^{-1} , commencent à se former autour de la bande principale à 1738 cm^{-1} dès l'étape de séchage. D'autre part, la bande à 1238 cm^{-1} est bien plus intense dans le spectre du mélange que dans celui de l'huile seule. Cela est dû au fait que cette bande, attribuée aux élongations de la liaison C-O, est présente aussi bien dans le spectre de l'huile que du résinate de cuivre seul : la double contribution a pour conséquence la croissance importante de cette bande.

L'ajout d'huile au pigment et le séchage du mélange ResHL ont une influence sur la bande attribuée aux $\nu_{\text{asym}}(\text{C=O})$ du **complexe de cuivre** : initialement à 1605 cm^{-1} sur le spectre du pigment seul, elle se situe à 1615 cm^{-1} sur le spectre du mélange séché 10 mois (Figure IV-12).

Comme pour le mélange AcHL, on retrouve pour ResHL l'apparition de l'épaulement peu intense $\nu_{\text{sym}}(\text{C=O})$ à 1443 cm^{-1} , ainsi que la bande à 1417 cm^{-1} , même si comme pour le mélange AcHL elle est la somme d'une composante due au pigment et d'une autre due à l'huile.

On calcule dans ce cas deux écarts entre bandes asymétrique et symétrique : $\Delta_1 = 1615 - 1443 = 172\text{ cm}^{-1}$ et $\Delta_2 = 1615 - 1417 = 198\text{ cm}^{-1}$. Ces deux valeurs mènent proposer l'existence de deux structures moléculaires différentes pour les complexes de cuivre ; l'une

bimétallique pontée et l'autre monodentate, comme dans le cas du résinate de cuivre seul [Deacon et Phillips 1980; Hu et al. 1992; Nakamoto 2009].

Aucune bande attribuée aux liaisons Cu-O n'est visible sur le spectre du mélange ResHL, les quelques bandes observables dans la région 400-600 cm^{-1} étant communes avec le spectre de l'huile seule.

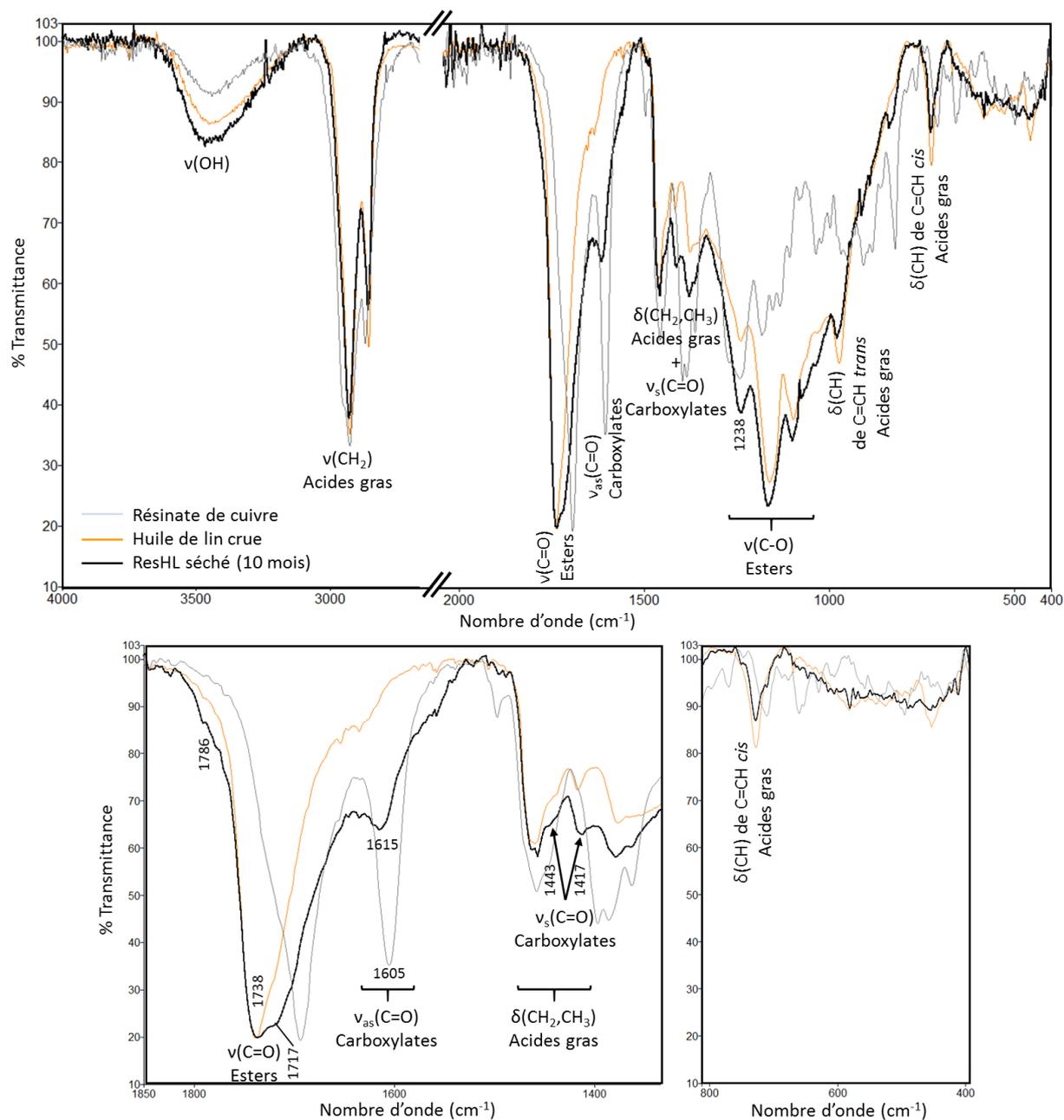


Figure IV-12 : Spectre FTIR-ATR du mélange ResHL séché 10 mois (en noir). Les spectres FTIR du résinate de cuivre seul (en gris) et de l'huile de lin crue (en orange) ont été ajoutés pour référence. En bas à gauche, agrandissement de la région [1350 cm^{-1} ; 1850 cm^{-1}], contenant notamment les bandes caractéristiques des carboxylates de cuivre. A droite, agrandissement de la région [400 cm^{-1} ; 800 cm^{-1}] contenant les éventuelles bandes des liaisons Cu-O.

Spectroscopie Raman

Les analyses Raman des échantillons modèles montrent une forte prédominance des bandes de l'huile sur celles du pigment. En effet, le spectre Raman du mélange AcHL séché 10 mois présente les mêmes bandes que celui de l'huile de lin crue (Figure IV-13). Celui du film d'AcHLC séché est reporté en Annexe 4.2.

L'intensité de quelques bandes s'est modifiée au cours du mélange et du séchage du film AcHL : les bandes des déformations $\rho(\text{CH}_2)$ et $\delta(\text{CCH})$ à 867 cm^{-1} [Edwards et al. 1996] et celle de l'élongation des liaisons C=O à 1742 cm^{-1} sont moins intenses que sur le spectre de l'huile seule, contrairement à la bande des doubles liaisons C=C à 1653 cm^{-1} et à l'épaule à 1266 cm^{-1} dû aux déformations $\delta(\text{CH})$ des groupements C=CH *cis* [Vandenabeele et al. 2000; Oyman et al. 2005; Schönemann et Edwards 2011; Manzano et al. 2012], confirmant les observations faites en FTIR à propos de modifications au niveau des liaisons C=C. Ces résultats mettent ainsi en évidence les transformations subies par le liant lors du mélange avec les pigments et du séchage des films.

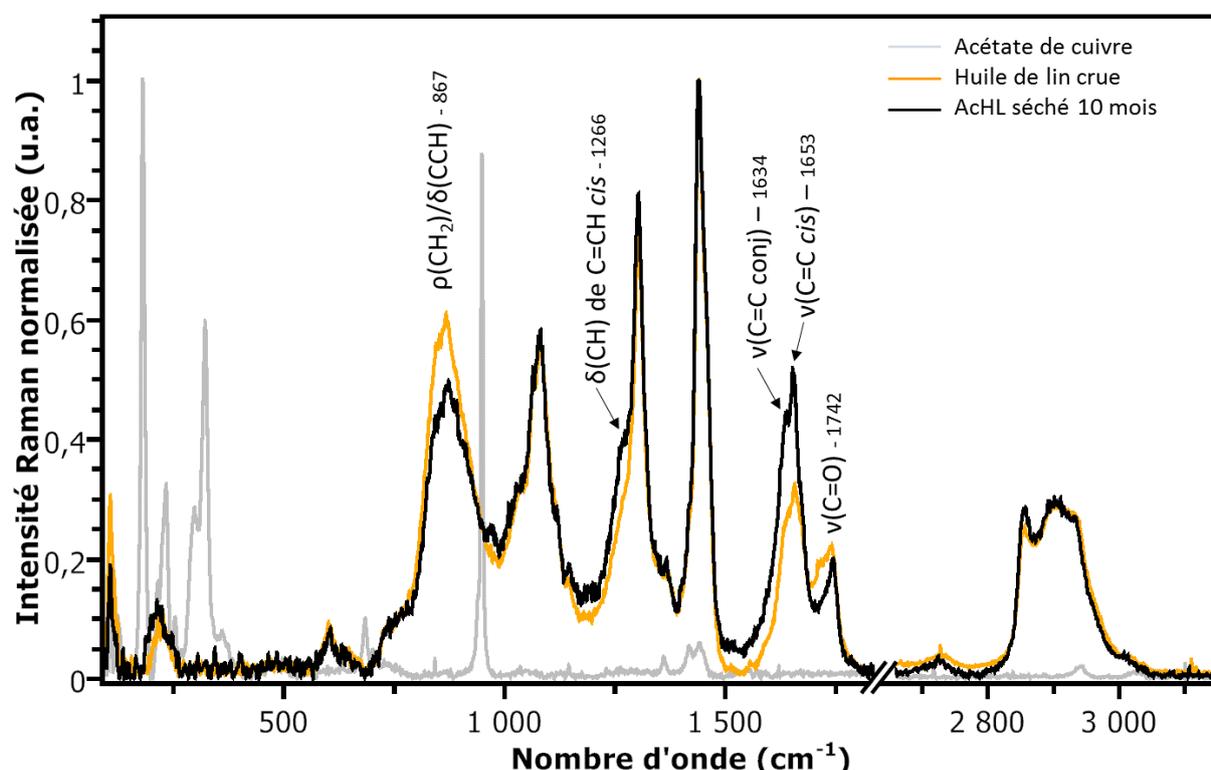


Figure IV-13 : Spectres Raman du mélange AcHL séché 10 mois (en noir). Les spectres de l'acétate de cuivre seul (en gris) et de l'huile de lin crue séchée 10 mois (en orange) ont été ajoutés pour référence.

Les spectres Raman des mélanges à base de résinate de cuivre possèdent encore, contrairement à ceux des mélanges d'acétate de cuivre et d'huile, quelques bandes dues au pigment (Figure IV-14) : les bandes à 707 , 1203 et 1566 cm^{-1} – attribuées respectivement aux modes $\nu(\text{CC})$, $\delta\text{COH}/\delta\text{CCH}$ et $\nu_{\text{asym}}(\text{C=O})/\nu(\text{C=C})$ – sont toujours visibles, malgré une intensité bien inférieure à celle du spectre du résinate de cuivre seul (voir Annexe 4.2. pour ResHLC).

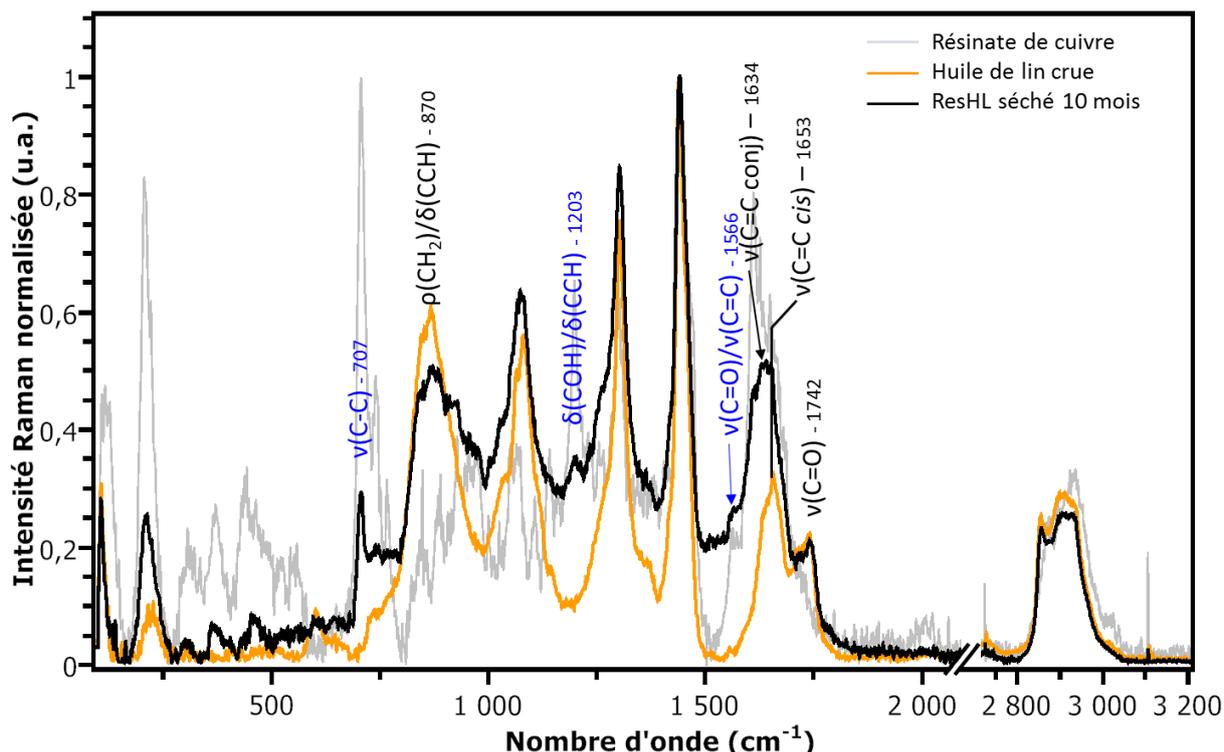


Figure IV-14 : Spectres Raman du mélange ResHL séché 10 mois (en noir). Les spectres du résinate de cuivre seul (en gris) et de l'huile de lin crue (en orange) ont été ajoutés pour référence. Les bandes attribuées au pigment sont en bleu.

En revanche, comme dans le cas des mélanges à base d'acétate de cuivre, la bande à 870 cm^{-1} de l'huile, associée aux déformations $\rho(\text{CH}_2)$ ou $\delta(\text{CCH})$, perd de son intensité avec l'addition du pigment, alors que celle à 1634 cm^{-1} , due à l'élongation des doubles liaisons C=C conjuguées, est plus intense. Cette dernière bande est une conséquence du processus de séchage des huiles [Oyman et al. 2005].

La différence entre les spectres Raman des mélanges AchL et AchLC séchés réside seulement dans l'intensité de leurs bandes : la plupart des bandes sont moins intenses dans le spectre d'AchLC que dans celui d'AchL (voir Annexe 4.2. pour la comparaison entre AchL et AchLC séché). Il en va de même pour la comparaison des spectres Raman des mélanges ResHL et ResHLC séchés (voir Annexe 4.2. pour le spectre ResHLC séché).

Le Tableau IV-4 résume les résultats obtenus en FTIR et Raman pour les systèmes pigment/liant séchés.

		AchL	ResHL	Technique analytique utilisée
Matrice organique		Modifications au niveau des liaisons C=C par rapport aux huiles seules		FTIR Raman
Complexe de cuivre		Structure bimétallique pontée + Structure monodentate		FTIR
Bandes des carboxylates de cuivre (cm^{-1})	$\nu(\text{C=O})$	-	1615	FTIR
		1416 (carboxylate + huile)		
		1457		

Tableau IV-4 : Bilan des résultats FTIR et Raman à propos des systèmes pigment/huile séchés.

IV.D.2. Vieillissement des systèmes modèles pigment/liant

IV.D.2.1. Analyses par FTIR-ATR

Concernant les **bandes caractéristiques de l'huile**, lorsque l'on compare les différentes méthodes de vieillissement par FTIR, on remarque des similitudes sur les spectres du mélange AcHL (Figure IV-15) : excepté pour la zone verte de l'échantillon AcHL vieilli naturellement, les vieillissements ont tous pour effet l'apparition, d'une part d'une nouvelle bande à 1714 cm^{-1} correspondant à la **formation de produits de dégradation des huiles**, comme des aldéhydes et des cétones, et d'autre part d'un épaulement à 1786 cm^{-1} dû à la formation de lactones [Meilunas et al. 1990; Van der Weerd 2002].

La bande à 1239 cm^{-1} attribuée à l'élongation $\nu(\text{C-O})$ des esters croît avec les vieillissements. On observe de plus la diminution de l'intensité des bandes des OH à 3450 cm^{-1} , due à la disparition de peroxydes, et des bandes des CH à 2927 et 2854 cm^{-1} .

Cela montre que la matrice organique subit des modifications au cours des différents traitements de vieillissement, artificiels ou naturel, menant à la formation de nouveaux composés.

L'hétérogénéité visible sur le mélange AcHL naturellement vieilli (voir Figure IV-3) se retrouve en FTIR : des spectres acquis dans les deux zones – jaune et verte – ne sont pas identiques, et des bandes n'ont pas la même intensité selon la zone analysée. La bande à 977 cm^{-1} , qui correspond aux élongations $\nu(\text{C=C trans})$, en est un exemple, puisqu'elle est dans le cas de la zone verte encore visible, bien qu'à une intensité plus faible que sur le spectre du mélange séché 10 mois, alors qu'on distingue seulement un épaulement dans le spectre de la zone jaune. Cela montre que le développement de l'oxydation n'est pas uniforme au sein des échantillons.

Le fait que l'épaulement à 1714 cm^{-1} soit plus intense sur le spectre de la zone jaune signifie très probablement que celle-ci contient, sinon uniquement, du moins majoritairement de l'huile, comme l'indique sa couleur.

Les intensités relatives des bandes caractéristiques de la matrice organique mènent à classer les types de vieillissement de la manière suivante : le vieillissement naturel – zone jaune –, a le moins d'effet sur la dégradation de l'huile, puis le vieillissement thermique, et enfin le photovieillissement, pour lequel les différences d'intensités relatives sont les plus importantes.

L'examen des spectres des échantillons soumis aux différents vieillissements ne fait apparaître aucune différence majeure **dans la région $1625\text{-}1535\text{ cm}^{-1}$** sur les spectres du mélange AcHL, excepté dans le cas de la zone verte de l'échantillon AcHL naturellement vieilli (Figure IV-15). Les autres spectres sont en effet assez bruités dans cette région, il est donc difficile de discerner de « vraies » bandes.

Une bande est détectée à 1617 cm^{-1} sur le spectre de la zone verte du mélange naturellement vieilli. Une autre bande faiblement intense est présente à 1586 cm^{-1} . Ces deux bandes sont attribuées aux élongations asymétriques de la liaison C=O des **carboxylates de cuivre** [Deacon et Phillips 1980; Hu et al. 1992; Salvado et al. 2002; San Andrés et al. 2010].

Elles s'accompagnent usuellement de leur homologue symétrique entre 1460 et 1385 cm^{-1} ; ici, les bandes apparaissant dans cet intervalle sont également dues à l'huile, c'est pourquoi il est difficile de les séparer de celles des carboxylates. En revanche, il est clair que l'intensité de ces bandes, et

particulièrement celle à 1417 cm^{-1} , est bien supérieure à celle des autres spectres : on peut en déduire que cette bande à 1417 cm^{-1} est bien attribuable au mode de vibration des liaisons C=O des carboxylates de cuivre. On distingue de plus l'épaulement faiblement intense à 1443 cm^{-1} , que l'on a déjà observé sur les spectres des mélanges séchés 10 mois.

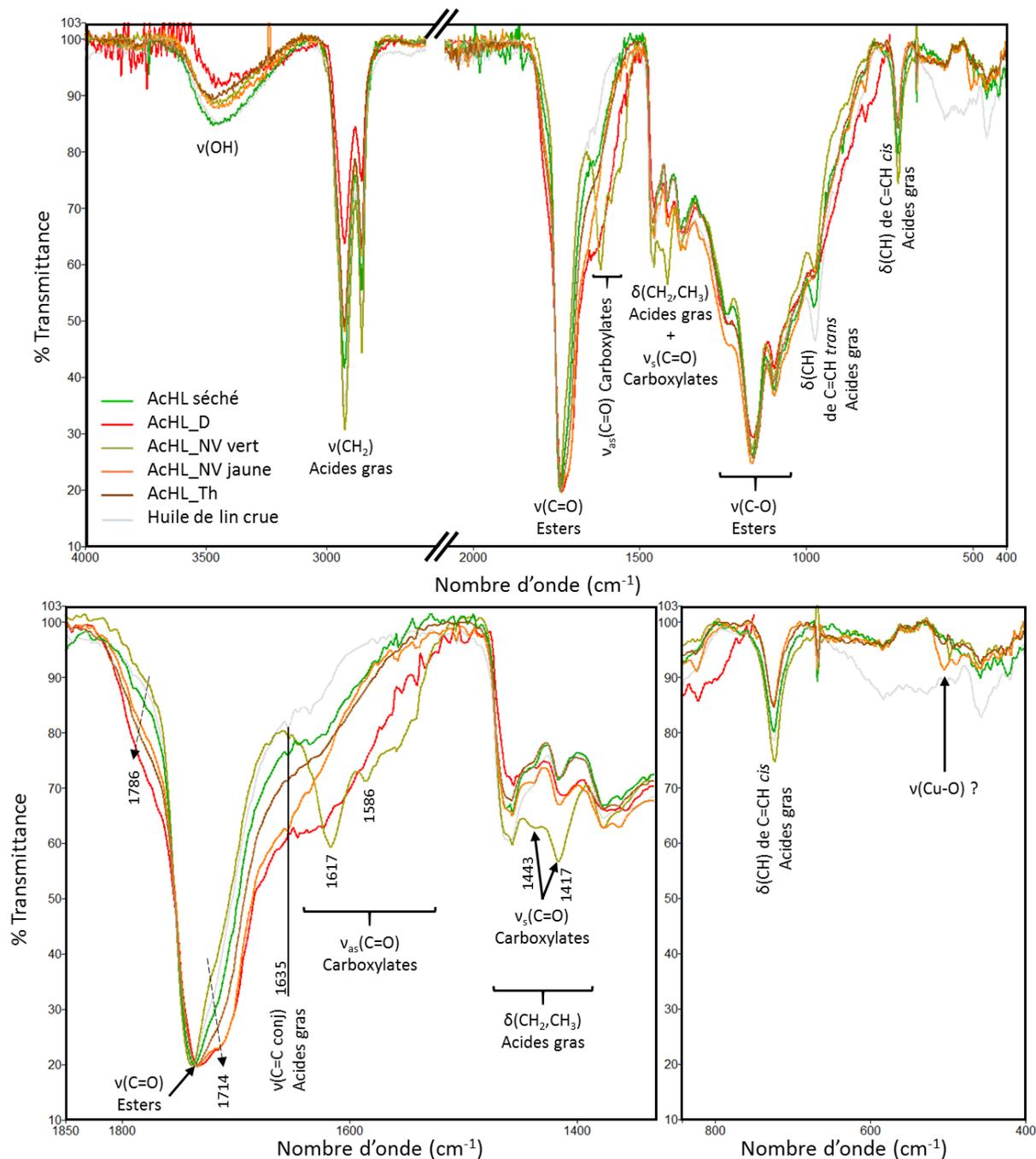


Figure IV-15 : Spectres FTIR-ATR du mélange AcHL séché (en vert), illuminé à 410 nm (en rouge), vieilli naturellement (« zone verte » en vert kaki, « zone jaune » en orange) et vieilli thermiquement (en brun). Le spectre de l'huile de lin crue séchée est rappelé en gris. En bas à gauche, agrandissement de la région $[1350\text{ cm}^{-1}; 1850\text{ cm}^{-1}]$, contenant notamment les bandes caractéristiques des carboxylates de cuivre. A droite, agrandissement de la région $[400\text{ cm}^{-1}; 850\text{ cm}^{-1}]$ contenant les éventuelles bandes des liaisons Cu-O.

La multiplicité des bandes, asymétriques d'une part et symétrique d'autre part, ne permet pas de savoir à quelle bande symétrique associer chacune des bandes asymétriques afin de calculer le Δ qui indiquerait la structure des complexes de cuivre présents dans l'échantillon. Toutefois, la position de la bande à 1417 cm^{-1} confirme l'existence d'une structure bimétallique pontée, surtout si elle est associée à la bande à 1559 cm^{-1} , et la présence de bandes à des énergies supérieures à 1580 cm^{-1} nous oriente comme pour les mélanges séchés vers une structure monodentate [Deacon et Phillips 1980; Hu et al. 1992; Nakamoto 2009].

Le fait que le spectre de la zone verte présente des bandes caractéristiques de la formation de carboxylates de cuivre signifie très probablement qu'elle est considérablement plus riche en pigment que la zone jaune, dont le spectre contient exclusivement des bandes de l'huile. Cela expliquerait d'une part la couleur verte de cette zone, mais également pourquoi les bandes à 1617 et 1586 cm^{-1} sont assez intenses dans le spectre de la zone verte : la concentration en pigment étant plus importante, les bandes des carboxylates de cuivre peuvent alors se manifester.

Le vieillissement naturel permet ainsi la formation de carboxylates de cuivre, néanmoins cela ne semble pas relié au phénomène de brunissement, puisque les carboxylates de cuivre ont été relevés dans les zones de l'échantillon restées vertes.

Il semble ainsi que l'absence de bandes correspondant aux carboxylates de cuivre sur les spectres autres que celui de la zone verte d'AcHL_NV soit due à une trop faible concentration en pigment dans les mélanges pigment/huile, ne nous permettant pas de mettre en évidence de modifications au niveau des carboxylates de cuivre au cours du brunissement des échantillons modèles.

Dans la région $400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, caractéristique des liaisons Cu-O [Heyns 1972; Drozdowski et Brozyna 2005; San Andrés et al. 2010], seule une bande est détectée, à 503 cm^{-1} – les autres bandes qui se distinguent dans cette région sont également présentes dans le spectre de l'huile seule, elles ne sont donc pas à associer aux liaisons Cu-O –, et semble croître avec les vieillissements naturel et thermique.

En ce qui concerne le mélange AcHLC, les différences sont plus importantes entre le vieillissement naturel et les vieillissements artificiels qu'entre le mélange séché 10 mois et celui vieilli naturellement (voir Annexe 4.3.1). Cela s'explique par le fait que l'huile de lin cuite est plus stable que l'huile crue, ce qui permet au mélange AcHLC d'être moins sujet aux modifications qu'AcHL au cours du vieillissement naturel.

En revanche, le même classement des méthodes de vieillissement est valable pour AcHLC. Il faut cependant rappeler que l'échantillon AcHLC illuminé à 410 nm ne brunit pas – il devient seulement un peu plus bleu-vert –, par conséquent les tendances que l'on relève concernant les bandes liées à l'huile – augmentation de l'intensité des bandes à $822, 1094, 1236, 1625, 1714$ et 1785 cm^{-1} et diminution de celle des bandes à $2922, 2853$ et 978 cm^{-1} – ne sont pas liées au changement chromatique.

Concernant les **bandes attribuées à la matrice organique des spectres FTIR du mélange ResHL**, elles sont assez similaires sur les spectres des échantillons vieillis naturellement et thermiquement (Figure IV-16), dans le sens où la bande à 977 cm^{-1} perd de son intensité avec les vieillissements, comme dans le cas des mélanges à base d'acétate de cuivre, alors que l'on voit apparaître les bandes à 1786 et 1714 cm^{-1} dues à la formation de produits de dégradation des huiles.

Les spectres FTIR du mélange ResHL vieilli naturellement et thermiquement sont assez similaires entre eux au niveau des **bandes du complexe de cuivre**. Tous deux sont en effet dépourvus de la bande à 1615 cm^{-1} , caractéristique de l'élongation asymétrique des liaisons C=O du résinate de cuivre, et qui est présente sur le spectre du mélange séché (Figure IV-16).

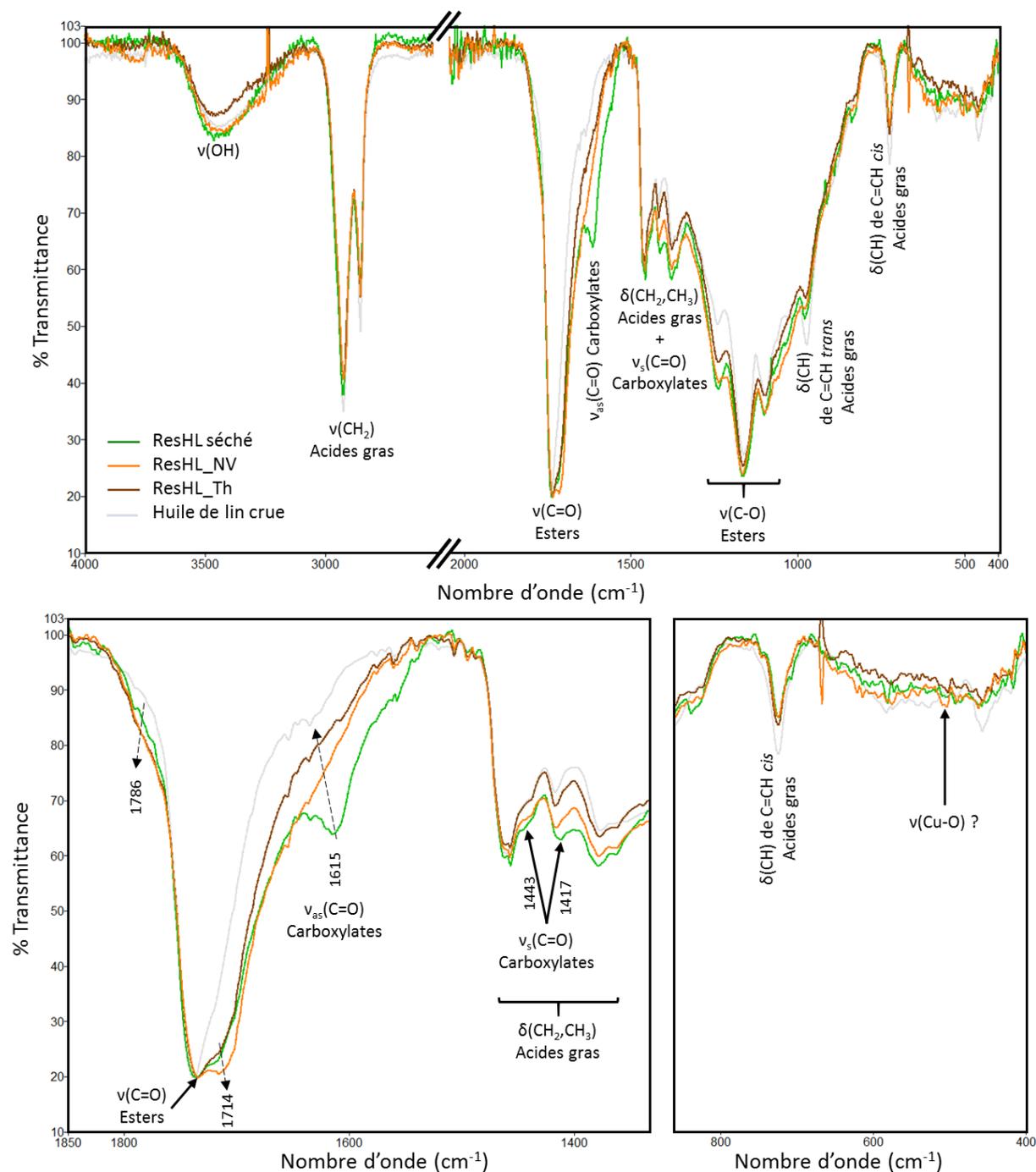


Figure IV-16 : Spectres FTIR-ATR du mélange ResHL séché (en vert), vieilli naturellement (en orange) et vieilli thermiquement (en brun). Le spectre de l'huile de lin crue séchée est rappelé en gris. En bas à gauche, agrandissement de la région $[1350\text{ cm}^{-1}; 1850\text{ cm}^{-1}]$, contenant notamment les bandes caractéristiques des carboxylates de cuivre. A droite, agrandissement de la région $[400\text{ cm}^{-1}; 850\text{ cm}^{-1}]$ contenant les éventuelles bandes des liaisons Cu-O.

Dans tous les cas, on détecte des modifications au niveau du complexe de cuivre lors du vieillissement naturel ou thermique du mélange ResHL. Les intensités relatives des trois spectres permettent, là encore, d'obtenir le même classement des méthodes de vieillissement qu'en colorimétrie : le vieillissement naturel induit moins de changements que le vieillissement thermique.

La région associée aux liaisons Cu-O vers les faibles nombres d'onde est difficilement exploitable, à cause du faible rapport signal/bruit.

Les spectres du **mélange ResHLC** ont une allure similaire à ceux du mélange ResHL (Figure IV-17). De plus, la comparaison est possible pour ce mélange avec le spectre du photovieillissement. Une différence importante est mise en évidence sur ce spectre : la bande à 1615 cm^{-1} du spectre du mélange séché a certes disparu, mais pour être remplacée par ce qui semble être un double épaulement, à 1624 et 1608 cm^{-1} . Cela pourrait indiquer la formation d'un ou plusieurs nouveau(x) complexe(s) de structure monodentate [Deacon et Phillips 1980; Hu et al. 1992; Nakamoto 2009]. Une chute assez forte de l'intensité de la bande à 1462 cm^{-1} permet de mieux distinguer ce que nous avons jusqu'à présent considéré comme un épaulement à 1443 cm^{-1} .

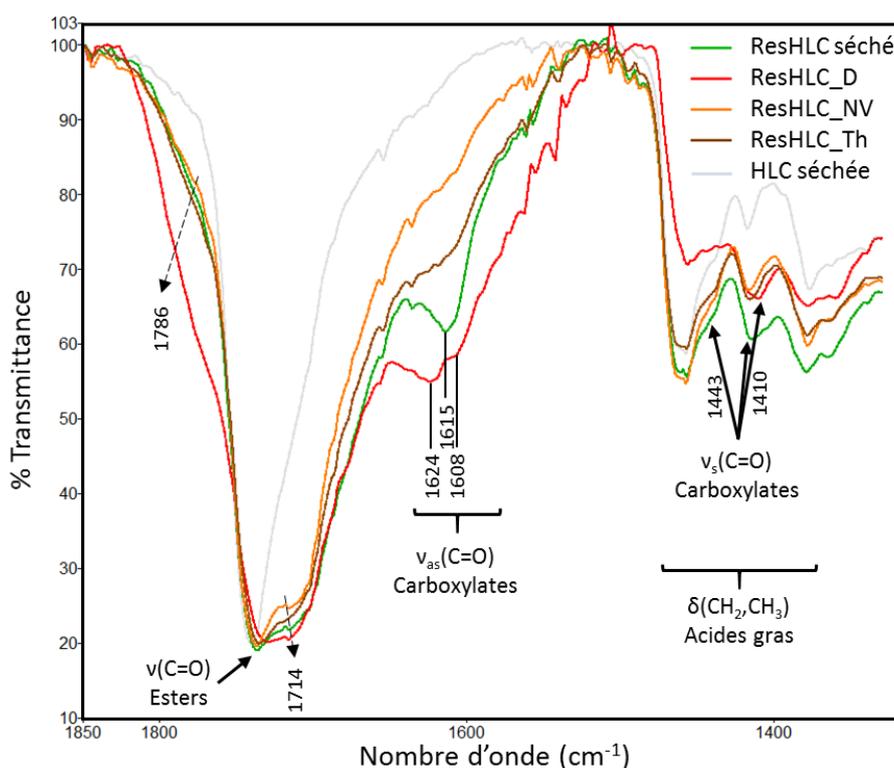


Figure IV-17 : Spectres FTIR-ATR du mélange ResHLC séché (en vert), illuminé à 410 nm (en rouge), vieilli naturellement (en orange) et vieilli thermiquement (en brun). Agrandissement de la région [1350 cm^{-1} ; 1850 cm^{-1}], contenant notamment les bandes caractéristiques des carboxylates de cuivre. Le spectre de l'huile de lin crue séchée est rappelé en gris.

La comparaison des spectres d'échantillons ayant subi différents types de vieillissement ne permet pas de mettre en évidence des changements importants au niveau des bandes caractéristiques des carboxylates de cuivre. Les spectres sont effectivement assez compliqués à interpréter, aussi seules des tendances sont observées concernant ces bandes. Les modifications s'opérant au niveau de la matrice organique sont plus aisées à identifier. Les différents modes de vieillissement se classent de la

manière suivante, par effet croissant : vieillissement naturel, vieillissement thermique et photovieillissement. Le bilan des résultats obtenus pour le vieillissement des systèmes pigment/liant est donné dans le Tableau IV-5.

		Vieillissements naturel et thermique		Photovieillissement (AcHL/AcHLC/ResHLC)	
		AcHL/AcHLC	ResHL/ResHLC		
Matrice organique		Modifications au niveau des liaisons C=C au cours des différents vieillissements Formation de produits de dégradation des huiles (aldéhydes, cétones...)			
Complexe de cuivre		Structure bimétallique pontée + Complexes monodentates	Information non disponible	Structure bimétallique pontée + Complexes monodentates	
Bandes des carboxylates de cuivre (cm⁻¹)	v(C=O)	-	-	1623	
		1617 (AcHL_NV)	1615 (ResHLC_Th) ?	-	
		-	-	1608 (ResHLC)	
		1586 (AcHL_NV)	-	-	
		1559 (AcHL_NV)	-	-	
		1542 (AcHL_NV)	-	-	
		1443			
		1416 (carboxylate + huile)			

Tableau IV-5 : Bilan de l'analyse par FTIR du vieillissement des systèmes pigment/huile.

IV.D.2.2. Analyses par Raman

Une certaine continuité dans l'évolution des spectres Raman des mélanges au cours des vieillissements naturel et thermique est observée – les échantillons illuminés à 410 nm n'ont pas pu être analysés au cours de la campagne de mesures Raman. D'un spectre à l'autre, les seules différences notables concernent l'intensité de certaines bandes.

D'une manière générale, les spectres sont tous très majoritairement constitués de bandes dues à l'huile, et cet aspect est encore plus marqué pour les mélanges à base d'acétate de cuivre.

Des différences sont remarquées au niveau de ces bandes sur les spectres des mélanges ayant subi les différents vieillissements (voir Figure IV-18 pour AcHL, et Annexe 4.3.2 pour AcHLC, ResHL et ResHLC).

La bande à **1750 cm⁻¹, attribuée aux v(C=O) des esters, s'élargit avec les vieillissements**. De plus, on observe une légère augmentation de l'intensité des bandes à 870 et 1080 cm⁻¹. Il semble en outre que les intensités relatives des bandes du doublet à 1634-1653 cm⁻¹, associées à v(C=C), se soient inversées au cours du vieillissement. En effet, la bande à 1653 cm⁻¹ est plus intense que celle à 1634 cm⁻¹ sur le spectre du mélange séché, alors que l'inverse est visible sur ceux du mélange vieilli naturellement ou thermiquement (voir Figure IV-13 et Figure IV-18). **Ces tendances sont la preuve de changements au sein de la matrice organique au cours du vieillissement des échantillons, principalement concernant les liaisons C=C.**

Malgré un rapport signal/bruit qui se dégrade en allant vers les grandes énergies, il est remarqué que l'intensité des bandes attribuées à v(OH) vers 3200 cm⁻¹ diminue avec le vieillissement.

Ces observations, associées à celles faites dans le cas des analyses en FTIR, montrent que la matrice organique subit des modifications au cours du vieillissement et de l'altération des échantillons, sans forcément que l'on puisse les attribuer au changement chromatique, puisque les mêmes évolutions sont visibles sur les spectres d'échantillons qui n'ont pas tous brunis. Aucune modification structurale majeure ne peut de ce fait être reliée au brunissement. Dans ces conditions, il est difficile d'identifier en spectroscopie Raman une bande qui serait un marqueur du brunissement. Lorsque l'on compare les types de vieillissement, les spectres des échantillons vieillis naturellement semblent en fait correspondre à un état intermédiaire entre échantillons séchés 10 mois et vieillis thermiquement, confirmant les observations faites en colorimétrie et en FTIR.

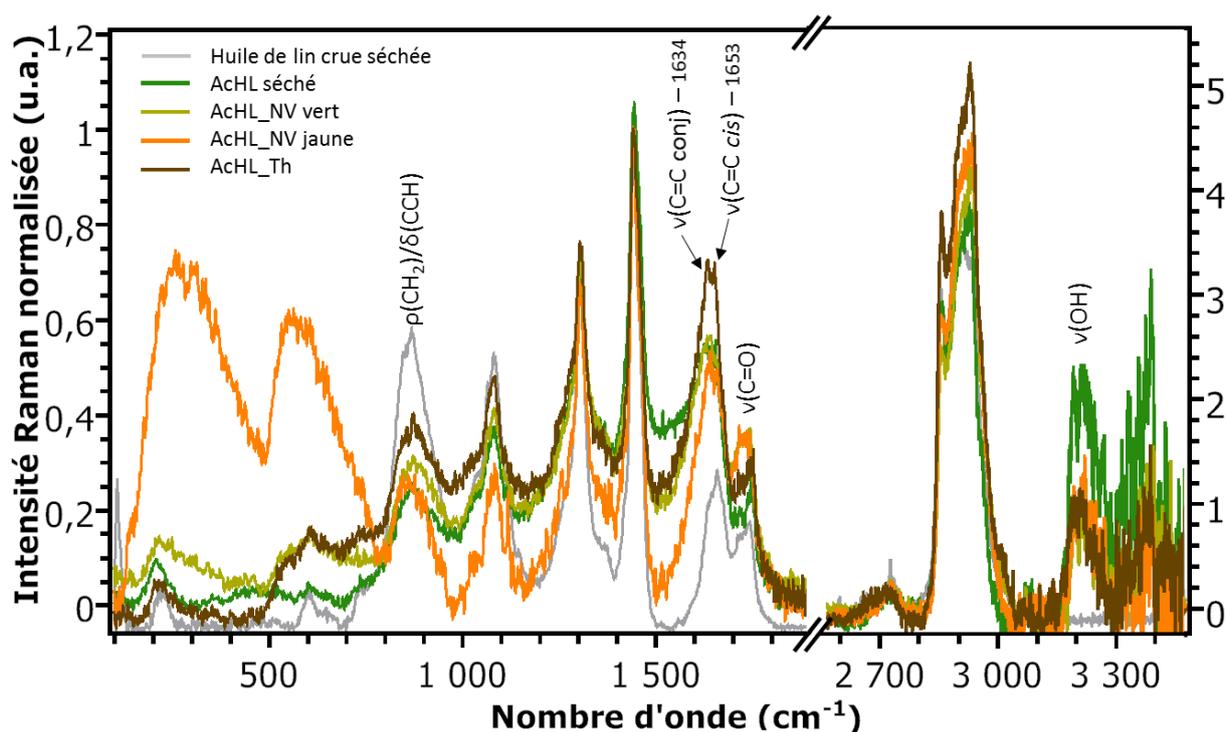


Figure IV-18 : Spectres Raman du mélange AcHL séché 10 mois (en vert), vieilli naturellement (en orange, la « zone jaune » ; en vert kaki, la « zone verte ») et vieilli thermiquement (en brun). Le spectre de l'huile de lin crue séchée est en gris.

IV.D.3. Etude du brunissement des échantillons historiques par μ FTIR-ATR

Les six échantillons historiques ont été cartographiés en microspectroscopie FTIR en mode ATR, afin de caractériser l'état d'altération des complexes de cuivre d'une part, et d'autre part de la matrice organique dans les couches contenant des pigments au cuivre. Nous rappelons que le protocole d'acquisition des cartographies et des spectres est présenté au Chapitre II.

D'une manière générale, les constituants ont un comportement homogène au sein de ces différentes couches. Les bandes sont souvent assez larges, signe d'une distribution des fréquences de vibration et par conséquent d'un désordre lié à l'âge avancé de l'échantillon et de ses composants.

IV.D.3.1. Modifications de la matrice organique

Concernant les **bandes caractéristiques de la matrice organique**, les spectres provenant de **zones vertes** des échantillons historiques sont tous similaires. Le liant a été identifié dans tous les échantillons comme une huile de lin, grâce aux bandes vers 1737, 1464, 1164 et 723 cm^{-1} , ainsi qu'aux deux bandes attribuées aux groupements CH_2 à 2920 et 2850 cm^{-1} (Figure IV-19 et Tableau IV-6).

Quelques bandes témoignent de l'âge avancé des échantillons, et de ce fait de celui de la matrice organique. En effet, on remarque sur tous les spectres des zones vertes que la bande à 1737 cm^{-1} est élargie, d'une part à sa base par un épaulement à 1786 cm^{-1} , attribué comme pour les échantillons modèles à la formation de lactones au cours de la dégradation des huiles [Meilunas et al. 1990; Van der Weerd 2002] ; d'autre part, cette bande des liaisons C-O des esters est également élargie en son sommet par la présence d'une deuxième bande vers 1714 cm^{-1} , consécutive à la formation d'autres produits de dégradation de type aldéhydes ou cétones.

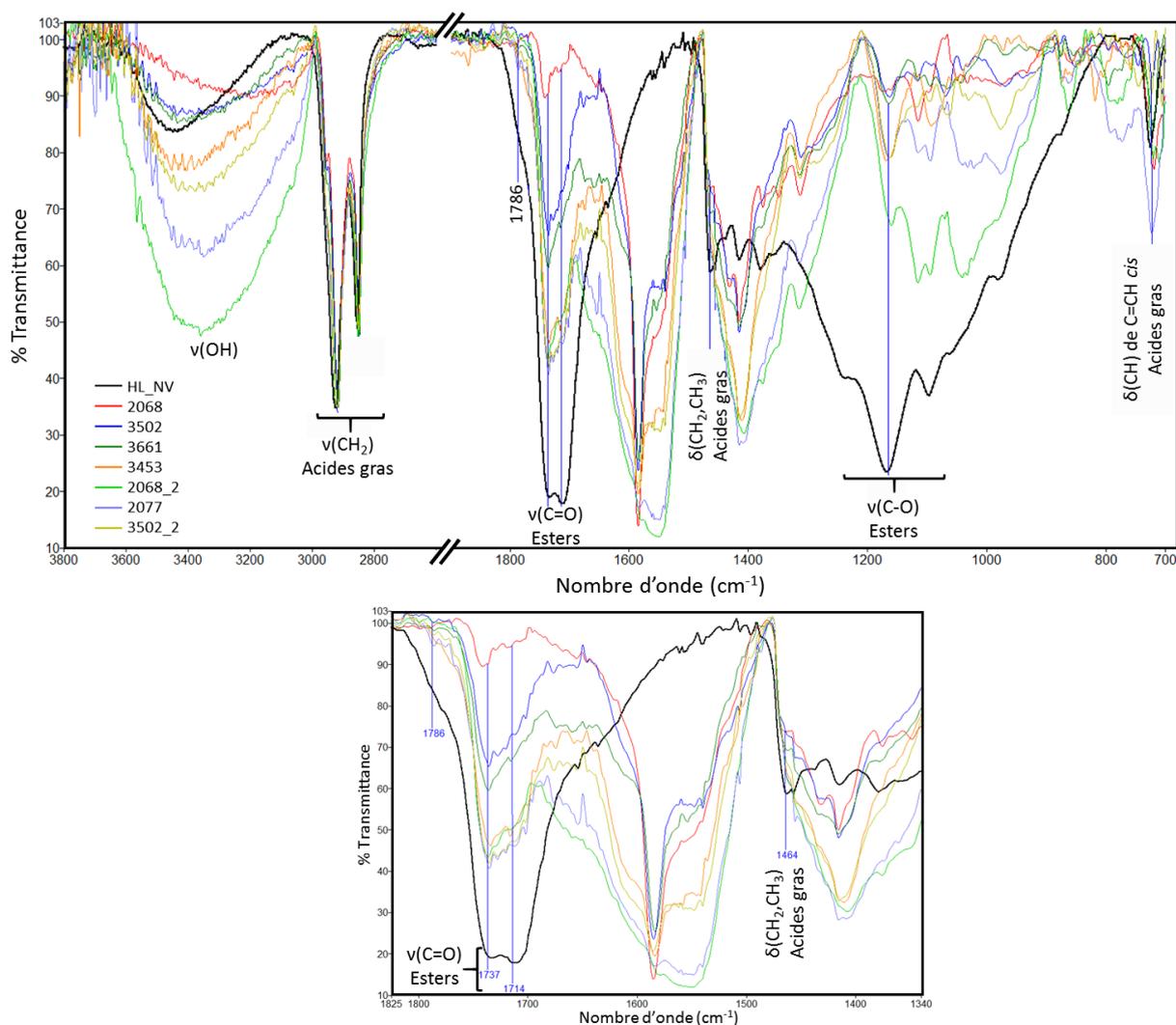


Figure IV-19 : Spectres $\mu\text{FTIR-ATR}$ des zones vertes des échantillons historiques. En bas, agrandissement de l'intervalle [1825 cm^{-1} ; 1340 cm^{-1}]. Au moins un spectre représentatif est sélectionné par échantillon. Le spectre de l'huile de lin crue vieillie naturellement est rappelé en noir.

Les bandes de l'huile dans les zones brunes attestent qu'il s'agit du même liant que dans les zones vertes. Cependant les intensités de certaines bandes sont différentes (voir Figure IV-20 et Tableau IV-6). En effet, les intensités relatives des bandes à 1737 et 1714 cm^{-1} se sont inversées – celle des esters est même devenue un épaulement à côté de la bande des aldéhydes et cétones –, et une bande vers 1714 cm^{-1} apparaît encore plus intense que les autres. De plus, l'épaulement à 1786 cm^{-1} semble élargi par rapport aux spectres des zones vertes.

Ces observations montrent que l'huile est très fortement dégradée dans les zones brunes ; elle l'est même davantage que dans les zones restées vertes, ce qui rejoint les observations faites à propos des échantillons modèles.

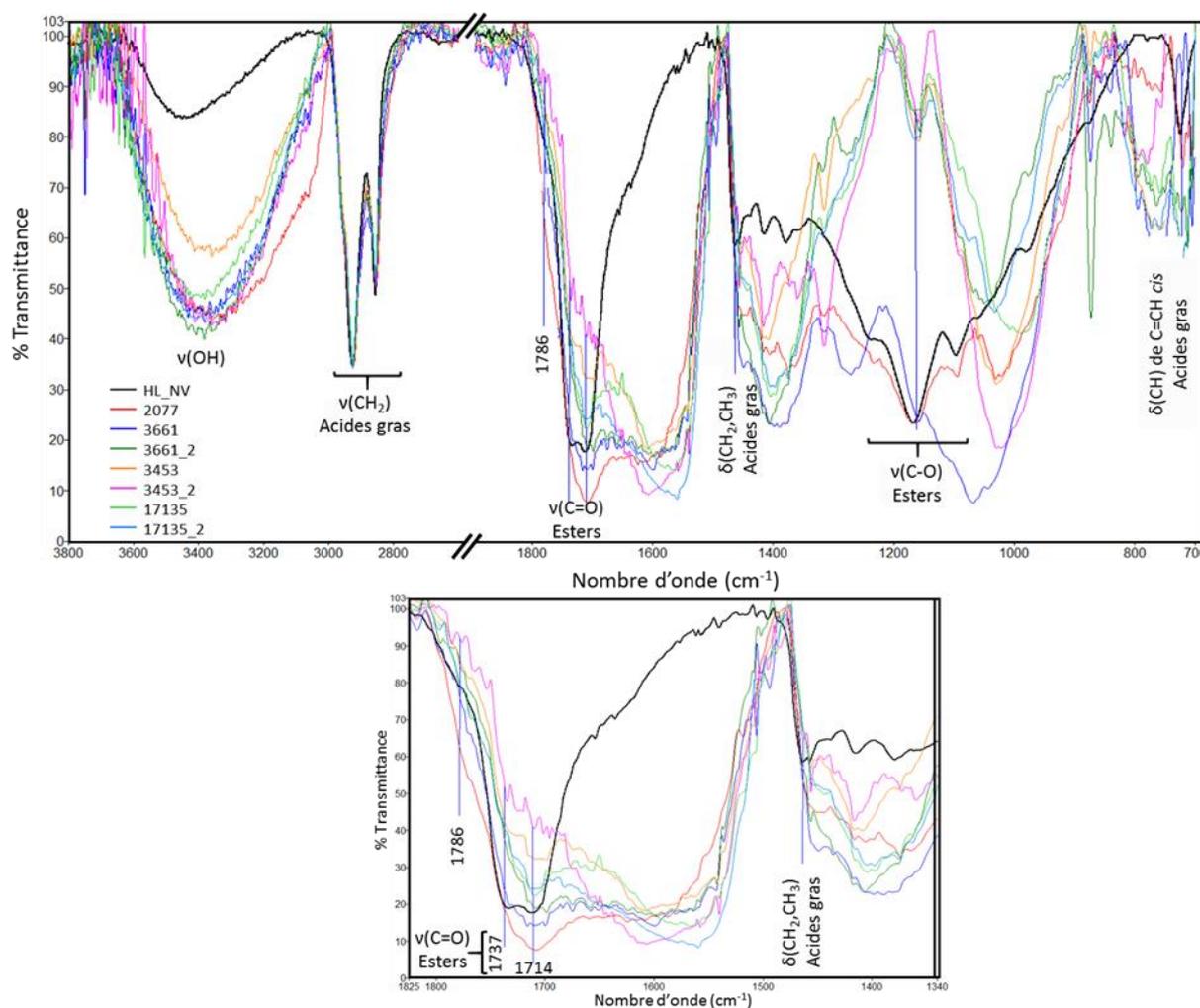


Figure IV-20 : Spectres $\mu\text{FTIR-ATR}$ des zones brunes des échantillons historiques. En bas, agrandissement de l'intervalle [1825 cm^{-1} ; 1340 cm^{-1}]. Le spectre de l'huile de lin crue vieillie naturellement est appelé en noir.

Un échantillon se distingue des autres : les spectres extraits de la zone brune de l'échantillon 2077 sont assez différents de ceux des autres échantillons, dans le sens où les bandes les plus intenses correspondent à celles de l'huile de lin – 1786, 1743, 1710, 1165 cm^{-1} pour les principales –, qui serait plutôt fortement dégradée : la bande à 1710 cm^{-1} est très intense, et les bandes sont d'une manière

générale plutôt larges (Figure IV-21). Il semble que cette « zone altérée » soit davantage un vernis altéré qu'une couche de pigments verts à base de cuivre qui aurait bruni.

Bande FTIR (cm ⁻¹)	Attribution	Référence
2920	v(CH ₂) (acides gras)	[Meilunas et al. 1990; Ioakimoglou et al. 1999; Van der Weerd 2002; Schönemann et Edwards 2011]
2850	v _s (CH ₂)	[Meilunas et al. 1990; Ioakimoglou et al. 1999; Van der Weerd 2002; Schönemann et Edwards 2011]
1786	dégradation des huiles	[Meilunas et al. 1990]
1737	v(C=O) (ester)	[Meilunas et al. 1990; Lazzari et Chiantore 1999; Van der Weerd 2002; Schönemann et Edwards 2011]
1714	aldéhydes, cétones... (dégradation des huiles)	[Meilunas et al. 1990]
1464	δ(CH ₂ ,CH ₃) (acides gras)	[Lazzari et Chiantore 1999; Van der Weerd 2002; Schönemann et Edwards 2011]
1164	v(C-O) (ester)	[Meilunas et al. 1990; Lazzari et Chiantore 1999; Van der Weerd 2002; Schönemann et Edwards 2011]
723	δ(CH) de C=CH <i>cis</i> (acides gras)	[Meilunas et al. 1990; Van der Weerd 2002; Schönemann et Edwards 2011]

Tableau IV-6 : Attribution des bandes FTIR dues au liant, identifié comme une huile de lin, dans les spectres des échantillons historiques.

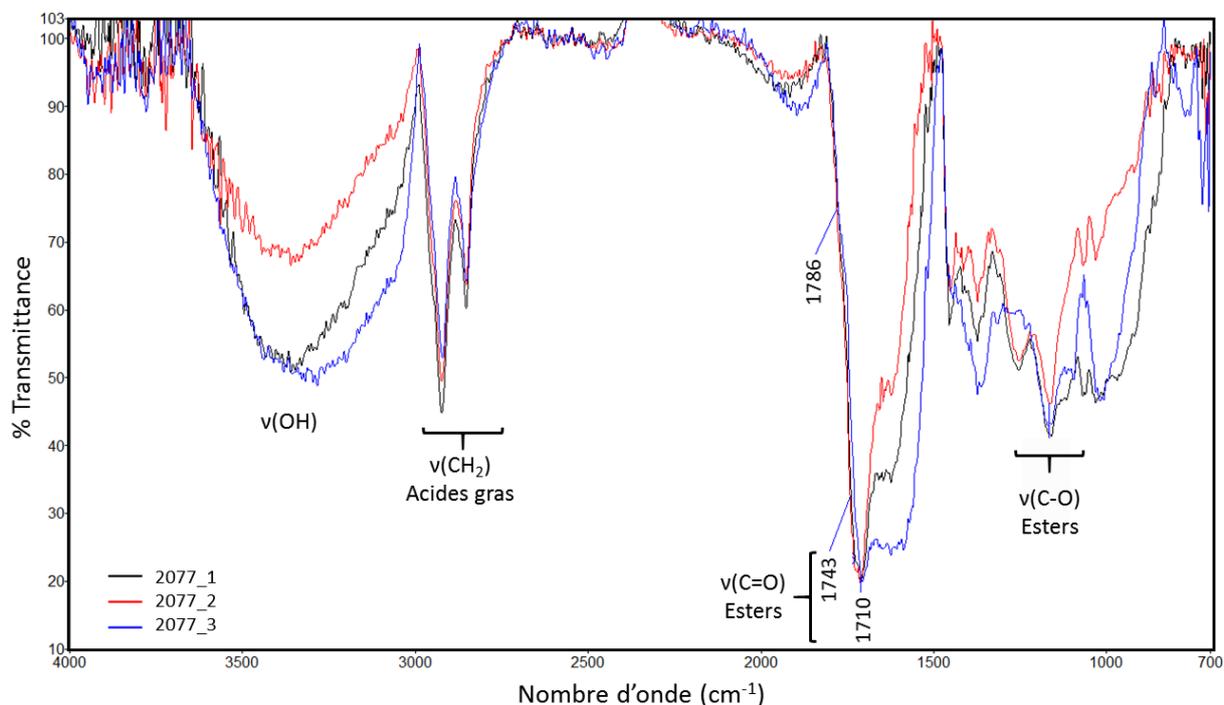


Figure IV-21 : Spectres μ FTIR-ATR de la zone brune de l'échantillon 2077. Les bandes intenses, attribuées à l'huile, et dont la position est indiquée, semblent indiquer que la couche brune correspond davantage à un vernis altéré qu'à des verts au cuivre qui auraient bruni.

Nous avons ainsi pu identifier le liant utilisé dans les couches picturales contenant les verts au cuivre. Il s'agit d'une huile de lin altérée, caractérisée grâce à la présence de certaines bandes que nous avons déjà remarquées dans les spectres des mélanges pigment/liant. Nous pouvons de ce fait confirmer les conclusions établies en photoluminescence, à propos de la correspondance des résultats entre les systèmes complexes des échantillons historiques et les systèmes simplifiés synthétisés en laboratoire.

L'état d'altération du liant dans les échantillons historiques semble plus avancé dans les zones brunes que dans les zones restées vertes, démontrant une relation entre l'altération de la matrice organique et celle du complexe de cuivre menant au brunissement.

IV.D.3.2. Modifications du complexe de cuivre dues au brunissement

Dans cette partie, consacrée aux liaisons caractéristiques des complexes de cuivre, seront considérées uniquement les bandes attribuées aux modes de vibration $\nu_{\text{asym}}(\text{COO})$ et $\nu_{\text{sym}}(\text{COO})$, qui se situent respectivement dans les régions $1620\text{-}1535\text{ cm}^{-1}$ et $1380\text{-}1460\text{ cm}^{-1}$.

IV.D.3.2.a. Zones non altérées des échantillons historiques

En se focalisant uniquement sur ces bandes, les spectres des zones restées vertes des échantillons historiques ont pu être répartis en deux groupes « V1 » et « V2 » pour lesquels de légères différences sont mises en évidence (Figure IV-22).

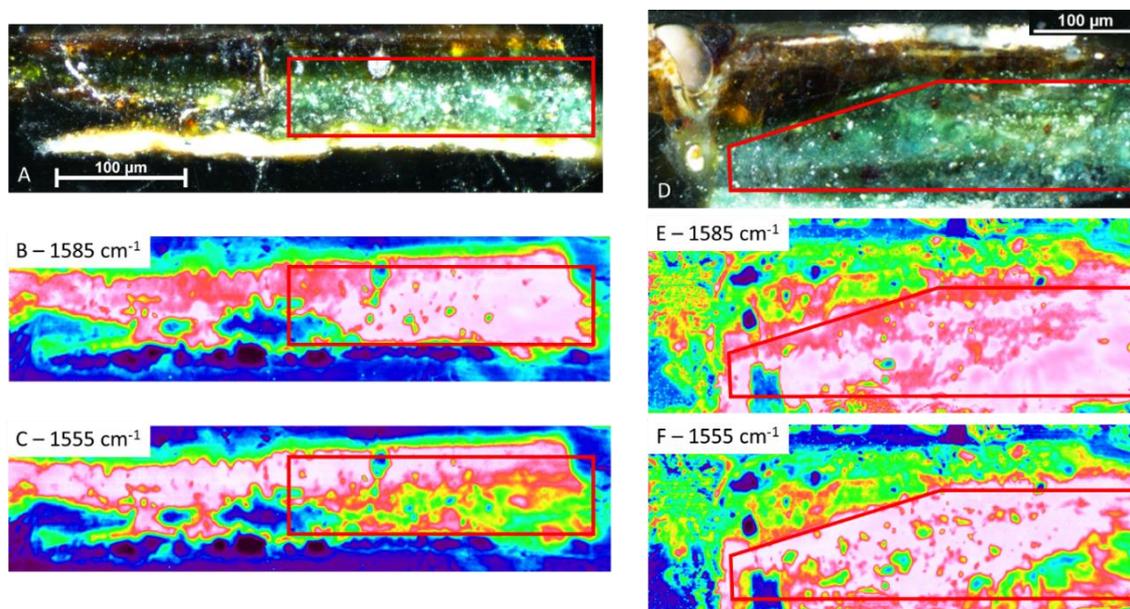


Figure IV-22 : Répartition des deux groupes de spectres « V1 » (bande à 1585 cm^{-1}) et « V2 » (bande à 1555 cm^{-1}) dans les zones vertes des échantillons historiques. A) Image au microscope optique de l'échantillon 3661. B) Cartographie $\mu\text{FTIR-ATR}$ fausses couleurs de la bande à 1585 cm^{-1} de l'échantillon 3661. C) Cartographie $\mu\text{FTIR-ATR}$ fausses couleurs de la bande à 1555 cm^{-1} de l'échantillon 3661. D) Image au microscope optique de l'échantillon 2077. E) Cartographie $\mu\text{FTIR-ATR}$ fausses couleurs de la bande à 1585 cm^{-1} de l'échantillon 2077. F) Cartographie $\mu\text{FTIR-ATR}$ fausses couleurs de la bande à 1555 cm^{-1} de l'échantillon 2077.

Le premier groupe de spectres « V1 » (Figure IV-22 et Figure IV-23) est réparti par zones dans les couches contenant les verts au cuivre – il s’agit des zones en rose sur les cartographies fausses couleurs des échantillons, visibles sur les Figure IV-22.B et Figure IV-22.E – et a tendance à être rencontré majoritairement dans les couches les plus inférieures des échantillons 2068, 2077, 3502, 3661 et 3453.

Les zones appartenant à ce groupe « V1 » sont composées de carboxylates de cuivre, reconnaissables à leurs **bandes fines et très intenses à 1585 cm⁻¹ et 1416 cm⁻¹**, attribuées respectivement aux modes de vibration $\nu_{\text{asym}}(\text{COO})$ et $\nu_{\text{sym}}(\text{COO})$ des ligands carboxylates [Santoro 2013; Otero et al. 2014]. Il est à noter qu’il s’agit des mêmes bandes que dans le spectre de la zone verte du mélange AchL vieilli naturellement, ce qui prouve que les mêmes composés se sont formés, par réaction entre le cuivre du pigment et les acides gras libres des huiles, dans les deux types d’échantillons – modèles et historiques –, même s’il paraît évident qu’ils ont eu davantage de temps pour se former dans le cas des échantillons historiques.

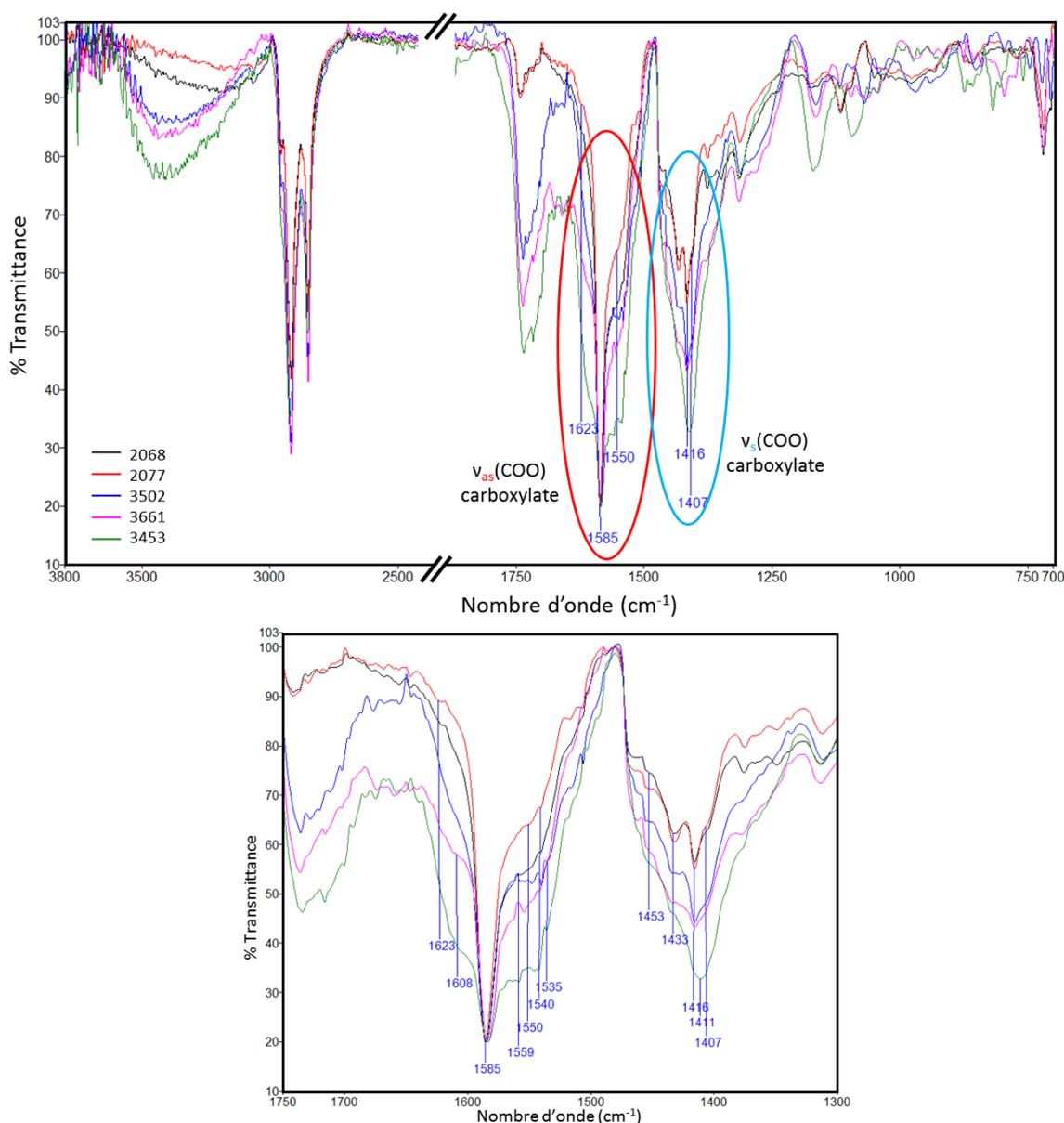


Figure IV-23 : Premier groupe de spectres $\mu\text{FTIR-ATR}$ des zones vertes des échantillons historiques (groupe « V1 »), caractérisé par la bande fine et intense des carboxylates de cuivre à 1585 cm⁻¹. Un seul spectre représentatif est sélectionné par échantillon. En bas, agrandissement de la région [1300 cm⁻¹ ; 1750 cm⁻¹], contenant les bandes caractéristiques des carboxylates de cuivre.

D'autres bandes caractéristiques de $\nu_{\text{asym}}(\text{COO})$ sont de plus détectées sous forme d'un massif, à gauche et à droite de la bande à 1585 cm^{-1} . Cela indique la présence de différents types de ligands carboxylates.

Ces bandes indiquent la présence de carboxylates de cuivre, toutefois il n'est pas possible d'identifier avec exactitude le type de carboxylate, puisqu'ils sont nombreux à présenter une bande $\nu_{\text{asym}}(\text{COO})$ à 1585 cm^{-1} [Robinet et Corbeil 2003; Santoro et al. 2014]. Cela étant, celle à 1540 cm^{-1} pourrait correspondre à un acétate de cuivre basique [San Andrés et al. 2010], qui peut être soit présent dès le départ dans la palette du peintre, soit le produit de la dégradation au cours du temps de l'acétate de cuivre neutre utilisé comme pigment par le peintre.

De même, plusieurs bandes sont visibles dans l'intervalle [1400 cm^{-1} ; 1460 cm^{-1}] : la bande la plus intense se situe à 1416 cm^{-1} pour la plupart des spectres, et à 1411 cm^{-1} dans le cas de l'échantillon 3453. Sont également présentes une bande à 1433 cm^{-1} , et des épaulements à 1453 et 1407 cm^{-1} . La multiplicité de ces bandes confirme l'existence de complexes de structures variées au sein des échantillons, et par conséquent la modification des complexes de cuivre et la formation de nouveaux complexes au cours de la vie de l'œuvre.

Le calcul de l'écart Δ entre bande asymétrique et symétrique pour les deux bandes les plus intenses – 1585 et 1416 cm^{-1} – donne une valeur de 169 cm^{-1} , ce qui est très proche de la valeur de l'acétate libre, indiquant ainsi une prédominance de complexes de structure bimétallique pontée [Hu et al. 1992; Nakamoto 2009].

Les spectres du groupe « **V2** » présentent également les bandes caractéristiques des carboxylates de cuivre à 1585 et 1416 cm^{-1} , en revanche la bande à 1555 cm^{-1} est bien plus intense et large que dans les spectres « **V1** », démontrant un état de vieillissement plus avancé que pour « **V1** » (Figure IV-22 et Figure IV-24). D'autres bandes et épaulements sont par ailleurs détectés dans les spectres « **V2** », aussi bien dans la région des elongations asymétriques que symétriques, ce qui montre là encore la diversité des ligands en présence dans les échantillons historiques. Dans tous les cas, il s'agit de produits de transformation de l'acétate de cuivre, probablement neutre, qui était le pigment utilisé par le peintre, mais qui s'est modifié en vieillissant, vraisemblablement via des réactions d'échanges de ligand.

Ce groupe « **V2** » est complémentaire du premier, dans le sens où, à eux deux, les deux groupes « **V1** » et « **V2** » couvrent la totalité des zones vertes des couches contenant les verts au cuivre (Figure IV-22). Le groupe « **V2** » paraît cependant majoritaire. Il apparaît dans les échantillons 2068, 2077, 3502 et 3661.

Il semble que les complexes de cuivre de du groupe « **V2** » soient dans un état plus altéré que ceux du groupe « **V1** », à cause de l'élargissement et la forte augmentation de l'intensité de bandes, notamment celles à 1555 et 1415 cm^{-1} . Les couches vertes seraient ainsi majoritairement dans un état assez dégradé – sans toutefois qu'il y ait brunissement ! –, correspondant aux spectres « **V2** », avec encore quelques zones moins dégradées correspondant aux spectres « **V1** ». L'état initial de ces échantillons n'étant malheureusement pas connu, nous ne pouvons que supposer que de nombreux changements ont eu lieu en leur sein durant les siècles qui ont séparé leur création de leurs premières analyses, menant à une hétérogénéité des états de vieillissement, et ce même au sein des zones encore vertes.

Dans tous les cas, la multiplicité de ces bandes démontre la diversité des complexes de cuivre présents dans les zones vertes. Il semblerait toutefois que le constituant majoritaire ait une structure bimétallique pontée, de même que dans nos systèmes simplifiés.

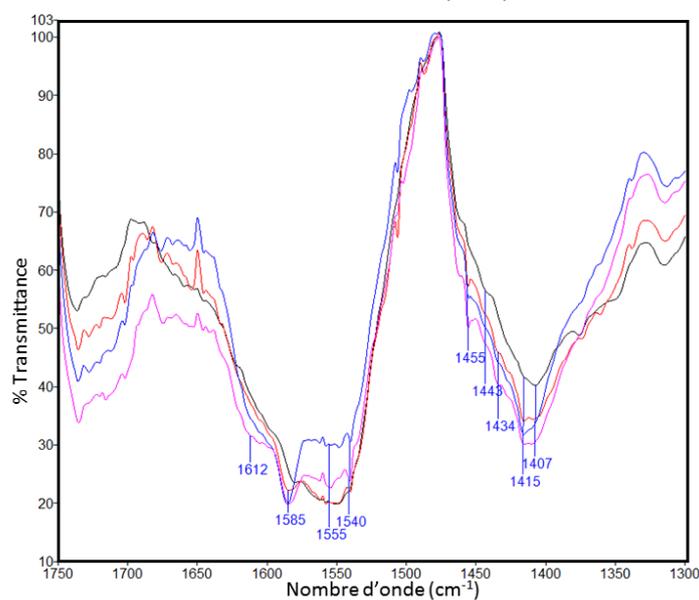
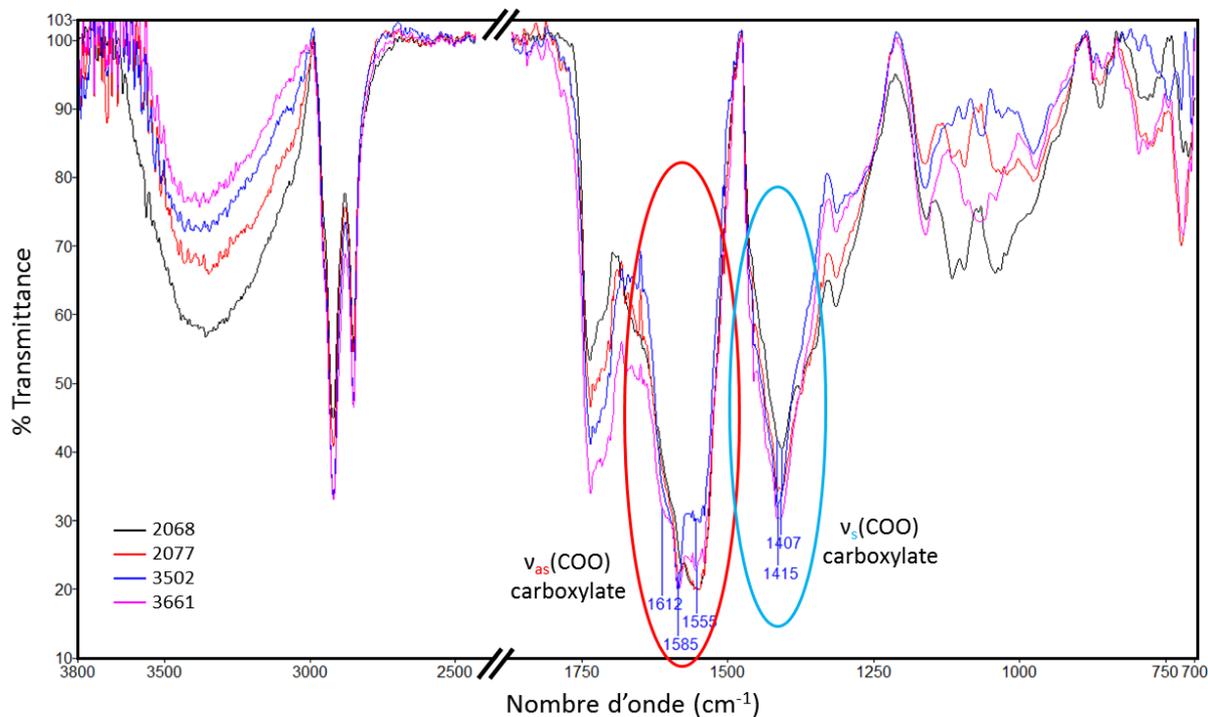


Figure IV-24 : Deuxième groupe de spectres μ FTIR-ATR des zones vertes des échantillons historiques (« V2 »), pour lequel la bande à 1555 cm^{-1} est plus large et intense que celle à 1585 cm^{-1} . Un seul spectre représentatif est sélectionné par échantillon. En bas, agrandissement de la région $[1300\text{ cm}^{-1}; 1750\text{ cm}^{-1}]$, contenant les bandes caractéristiques des carboxylates de cuivre.

Malgré une couleur verte commune, les complexes de cuivre paraissent se diviser en deux groupes, l'un présentant des spectres avec des bandes élargies et plus intenses, indiquant un état de vieillissement plus avancé (groupe « V2 »). Le Tableau IV-7 résume les bandes $\nu_{\text{asym}}(\text{COO})$ et

$\nu_{\text{sym}}(\text{COO})$ détectées dans les spectres de ces deux groupes, « V1 » et « V2 », provenant des zones non altérées des échantillons historiques.

	Bande FTIR (cm ⁻¹)	Spectres du groupe « V1 »	Spectres du groupe « V2 »
$\nu_{\text{asym}}(\text{COO})$	1623	✓	
	1612		✓
	1608	✓	
	1585	✓ (très intense)	✓ (intense)
	1559	✓	
	1555		✓ (large et intense)
	1550	✓	
	1540	✓	✓
	1535	✓	
$\nu_{\text{sym}}(\text{COO})$	1453	✓	✓
	1433	✓	✓
	1416	✓ (très intense)	✓ (très intense)
	1411	✓	
	1407	✓	✓

Tableau IV-7 : Bandes FTIR caractéristiques des carboxylates de cuivre présentes dans les zones correspondant aux deux premiers groupes de spectres, détectés dans les parties non altérées des échantillons historiques.

IV.D.3.2.b. Zones brunes des échantillons historiques

Les spectres du troisième groupe, « B », c'est-à-dire ceux extraits des zones brunes des échantillons historiques, sont plus disparates (Figure IV-25).

En réalité, chaque échantillon présente une allure particulière de spectre, homogène au sein de la zone brune. Toutefois, ils possèdent certaines caractéristiques communes. En effet, lorsque l'on compare ces spectres du groupe « B » avec ceux des groupes « V1 » et « V2 », les spectres « B » semblent avoir une bande à 872 cm⁻¹ plus intense – voire parfois beaucoup plus intense – que les spectres « V1 » et « V2 ». L'attribution de cette bande est assez délicate, dans le sens où elle est aussi associée à du carbonate de calcium, que l'on sait présent dans les échantillons 3661 et 17135 grâce aux analyses MEB/EDS, ou bien à de la malachite, que l'on a identifiée dans l'échantillon 3453 (voir Chapitre III). La question demeure de savoir si cette bande est seulement due à l'un de ces deux autres pigments – selon l'échantillon considéré – ou bien également à une espèce présente uniquement dans les zones brunes, ce qui expliquerait cette différence d'intensité entre zones vertes et brunes.

D'autre part, un massif de bandes est visible dans la région 1540-1700 cm⁻¹, parmi lequel on distingue encore les bandes des carboxylates de cuivre à 1587 cm⁻¹ et vers 1550 cm⁻¹. Ce massif, plus ou moins large selon les échantillons, est difficilement exploitable. Néanmoins, l'élargissement et la perte de résolution de cette région du spectre indiquent un vieillissement ou une dégradation de l'échantillon par rapport aux zones vertes. Les cartographies de la bande à 1608 cm⁻¹ de ce massif, présentées à la Figure IV-26, montrent que les zones où le massif est très intense – régions roses, marquées de

cercles – correspondent aux zones où apparaissent les taches brunes des échantillons partiellement altérés.

Enfin, on relève une intensité élevée de bandes situées entre 1000 et 1100 cm^{-1} – la position exacte variant d'un échantillon à l'autre. Dans les cas où cette bande est comprise entre 1030 et 1045 cm^{-1} , il peut s'agir d'une bande due aux argiles, comme la montmorillonite, dont la présence dans certains échantillons pourrait être indiquée par une forte concentration en Si et Al par MEB/EDS [Vaculíková et Plevová 2005; Madejová et al. 2017] (des spectres de référence d'argiles sont présentés en Annexe 5).

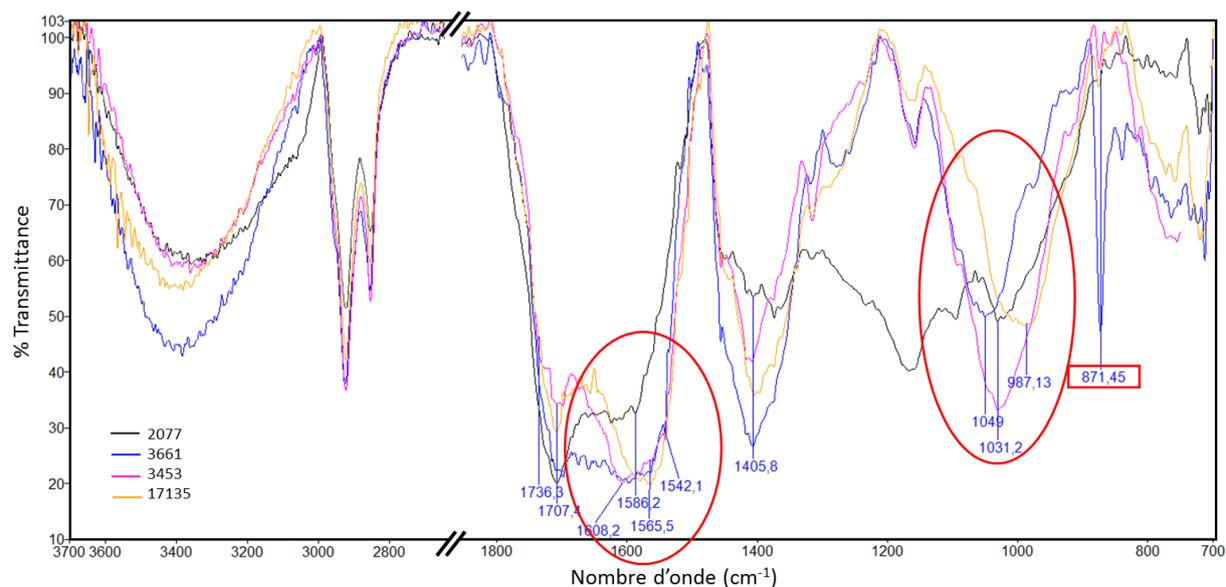


Figure IV-25 : Spectres $\mu\text{FTIR-ATR}$ des zones brunes des échantillons historiques, dont la particularité est la présence simultanée d'un massif de bandes autour de 1600 cm^{-1} , d'une bande large et intense vers 1030 cm^{-1} et d'une bande fine à 872 cm^{-1} . Un seul spectre représentatif est sélectionné par échantillon.

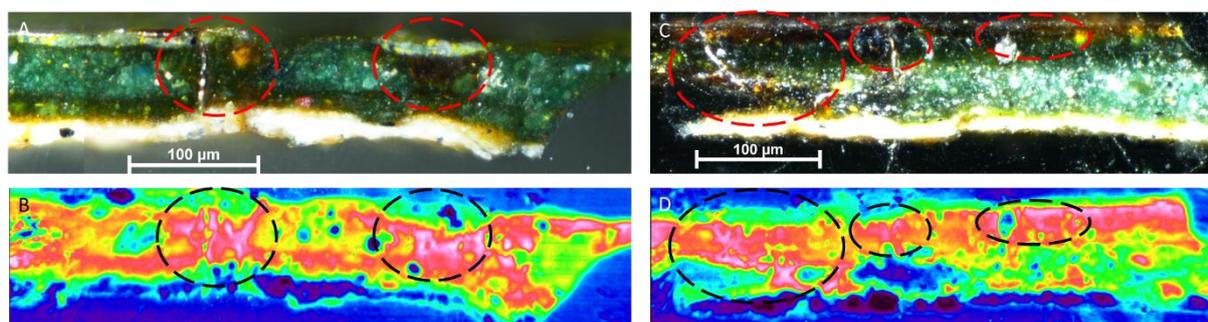


Figure IV-26 : A) Image au microscope optique de l'échantillon partiellement altéré 3453. B) Cartographie $\mu\text{FTIR-ATR}$ de la région [1585 cm^{-1} ; 1635 cm^{-1}] du même échantillon. C) Image au microscope optique de l'échantillon partiellement altéré 3661. D) Cartographie $\mu\text{FTIR-ATR}$ de la région [1585 cm^{-1} ; 1635 cm^{-1}] du même échantillon. Les zones altérées sont indiquées par les cercles pointillés, correspondant aux zones les plus intenses des cartographies.

Les échantillons 3453, 3661 et 17135 pourraient contenir des chlorures de cuivre, ce qui expliquerait la présence de bandes vers 1605 cm^{-1} [Tanaka et al. 1987; Thakurata et al. 2014], même s'il est délicat d'isoler distinctement une bande parmi le massif couvrant cette zone des spectres (Figure IV-27.A). Cette hypothèse de présence de chlorures de cuivre est étayée par la détection au FEG-MEB/EDS de chlore autour des fissures dans les zones altérées, à une concentration pouvant aller jusqu'à 10 % en masse (voir Chapitre III et Figure IV-27.C et Figure IV-27.E). Les trois échantillons pourraient contenir

également des acétates de cuivre basiques, identifiés par l'épaule plus ou moins intense vers 1541 cm^{-1} [San Andrés et al. 2010].

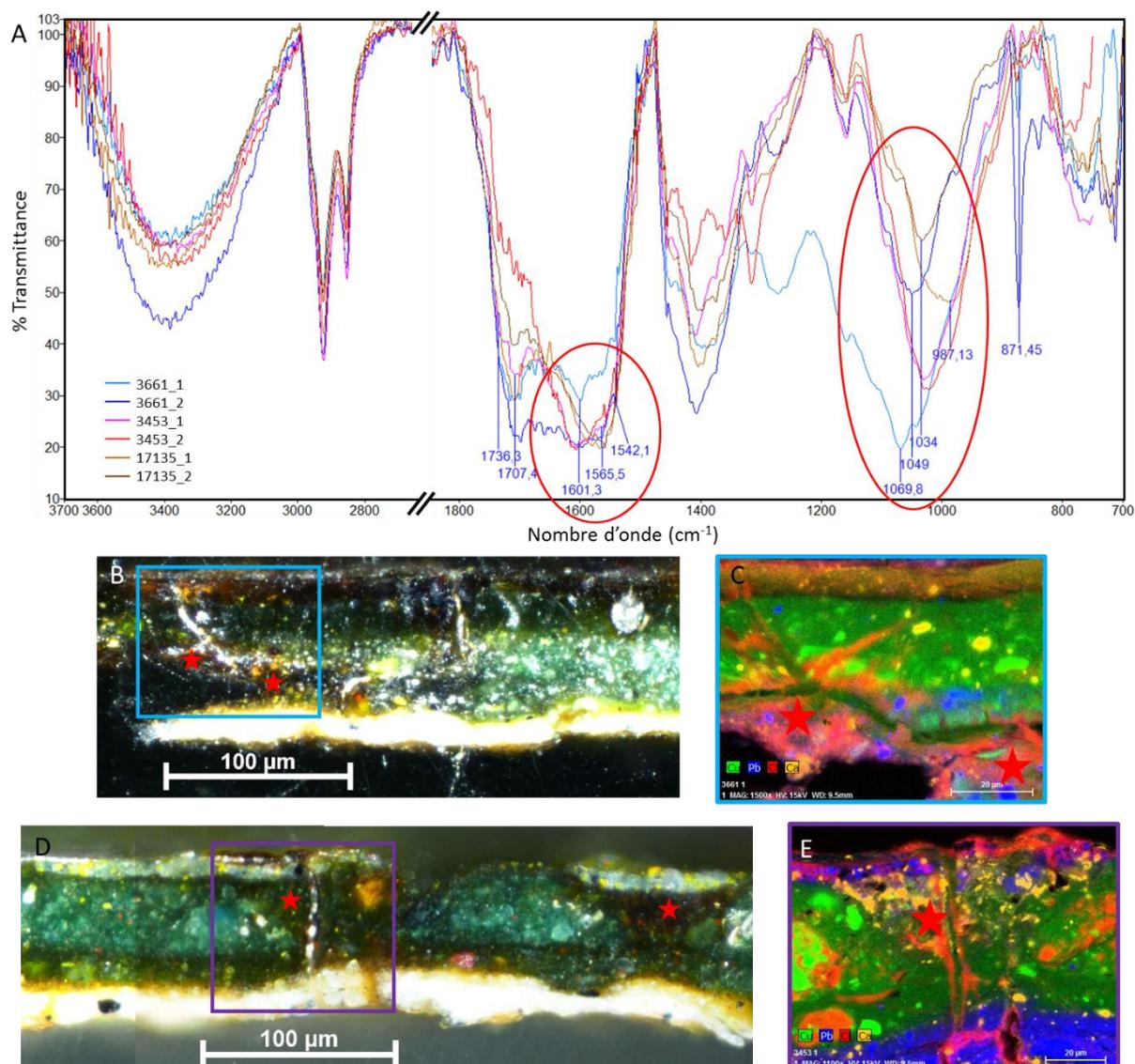


Figure IV-27 : A) Spectres FTIR des zones brunes des échantillons 3661, 3453 et 17135. La bande assez intense vers 1601 cm^{-1} pourrait être due à des chlorures de cuivre. Celle située entre 980 et 1070 cm^{-1} selon les échantillons pourrait être attribuée à la présence d'argiles. Deux spectres sont présentés par échantillon. B) Image au microscope optique de l'échantillon 3661. Le rectangle bleu représente la zone cartographiée au FEG-MEB/EDS, les deux étoiles rouges correspondent à l'emplacement des spectres présentés en A). C) Cartographie FEG-MEB/EDS de la zone encadrée en bleu de l'échantillon 3661. Courant : $1,70\text{ nA}$; nombre de coups total : 666501120. D) Image au microscope optique de l'échantillon 3453. Le rectangle violet représente la zone cartographiée au FEG-MEB/EDS, les deux étoiles rouges correspondent à l'emplacement des spectres présentés en A). E) Cartographie FEG-MEB/EDS de la zone encadrée en violet de l'échantillon 3453. Courant : $1,70\text{ nA}$; nombre de coups total : 452788224.

Dans l'échantillon 3453, la bande assez large et intense vers 1030 cm^{-1} pourrait être associée à celle vers 1608 cm^{-1} , cependant elles n'évoluent pas toujours de la même façon lorsque l'on se déplace au sein des taches brunes : pour deux spectres dans lesquels la bande à 1608 cm^{-1} a la même intensité, celle à 1030 cm^{-1} peut avoir une intensité très différente, ce qui provoque un doute quant à l'association de ces deux bandes. La bande à 1030 cm^{-1} pourrait être due à la présence d'argiles,

comme la montmorillonite, présence déduite d'un pourcentage massique en Si et Al supérieur à 1 % suite aux analyses faites en MEB/EDS (voir Chapitre III). Ces argiles pourraient également être présentes dans l'échantillon 17135, pour les mêmes raisons que dans le cas de l'échantillon 3453.

IV.D.4. Bilan des analyses FTIR-ATR

Le Tableau IV-8 résume les résultats obtenus en FTIR-ATR, à la fois sur le brunissement des échantillons historiques et celui des systèmes simplifiés préparés en laboratoire.

	Echantillons historiques		Systèmes simplifiés pigment/liant
	Zones vertes	Zones brunes	
Matrice organique	Liant identifié : huile de lin Omniprésence de produits de dégradation des huiles, bien qu'à une concentration plus élevée dans les zones brunes		Formation de produits de dégradation des huiles au cours des différents vieillissements
	Validation de l'utilisation de systèmes simplifiés pour l'étude du brunissement des œuvres historiques		
Complexe de cuivre	Nombreuses bandes de carboxylates de cuivre Ni acétate ni résinate de cuivre identifiés Possibilité de présence d'acétates de cuivre basiques		Très peu de bandes de carboxylates de cuivre
	Deux états de vieillissement distingués (« V1 » et « V2 ») Les zones les plus vieilles (« V2 ») sont majoritaires	Massif de bandes de carboxylates de cuivre dans la région 1585-1635 cm ⁻¹ Coïncidence de la répartition de la bande à 1608 cm⁻¹ avec celle des taches brunes	Modifications au niveau des quelques bandes de carboxylates de cuivre détectables
	Structure majoritairement bimétallique pontée	Structure difficile à déterminer à cause de l'abondance de bandes	Structure bimétallique pontée + Monodentate
	Pas de phase particulière liée au brunissement		
Autres pigments présents	Ech 3453 : Malachite, chlorures de Cu, argiles Ech 2077 : Polysaccharides Ech 3661 : Carbonate de Ca, chlorures de Cu Ech 17135 : Carbonate de Ca, chlorures de Cu, argiles Acétates de cuivre basiques dans 3453, 3661 et 17135		

Tableau IV-8 : Bilan des résultats obtenus en FTIR-ATR sur les échantillons modèles et historiques.

IV.E. Modifications au niveau du complexe de cuivre : analyses par XAS au seuil K du cuivre

D'après les résultats présentés jusqu'ici, il semble que l'altération des couches picturales contenant les pigments verts au cuivre touche à la fois la matrice organique et le complexe de cuivre. Cependant, nous avons vu que les modifications au sein du liant pouvaient avoir lieu sans forcément être accompagnées de brunissement. Cela nous pousse à considérer très sérieusement l'hypothèse de transformations au niveau du complexe de cuivre, qui seraient à l'origine du brunissement de ces

pigments verts à base de cuivre. Afin de sonder le cuivre dans ces complexes, des analyses par spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du cuivre ont été réalisées.

IV.E.1. Analyses XAS des pigments seuls

Dans un premier temps, l'analyse des pigments seuls a été effectuée, afin de caractériser les constituants initiaux des systèmes pigment/liant (Figure IV-28 et Figure IV-29 et Tableau IV-9). Les signaux caractéristiques observés dans les spectres des deux pigments – acétate et résinate de cuivre – sont regroupés dans le Tableau IV-9. Les deux spectres possèdent un pré-pic **A**, vers 8977 eV, attribué à la transition $1s \rightarrow 3d$ de Cu^{II} [Kau et al. 1987; Sarode et al. 1983; Shimizu et al. 2001; Gaur et al. 2016].

	Signal	Energie de la transition (eV)		Attribution	Référence
		Ac	Res		
Pré-seuil	A	8977		$1s \rightarrow 3d \text{ Cu}^{\text{II}}$	[Sarode et al. 1983; Kau et al. 1987; Shimizu et al. 2001; Gaur et al. 2016]
	X	8982	-	$1s \rightarrow 4p \text{ Cu}^{\text{I}} ?$ $1s \rightarrow 4s \text{ Cu}^{\text{I}} ?$	[Sarode et al. 1983; Kau et al. 1987; Khemthong et al. 2013; Sharma et al. 2015]
Seuil	B	8986	8986 ↘	$1s \rightarrow 4s \text{ Cu}^{\text{II}}$ ou $1s \rightarrow 4p + \text{LMCT}$ "shakedown" Cu^{II}	[Sarode et al. 1983; Kau et al. 1987; Marx et al. 2011]
	C	8994	8994 ↘	$1s \rightarrow 4p \text{ Cu}^{\text{II}}$	[Kau et al. 1987; Marx et al. 2011]
	D	8997		$1s \rightarrow \text{continuum}$	
Oscillations	E	9042	9042 ↘		
	F	9059			
Dérivée	α	8984			
	β	8989			

Tableau IV-9 : Signaux XAS de l'acétate de cuivre (Ac) et du résinate de cuivre (Res) et leur attribution. Les flèches indiquent les signaux du résinate de cuivre dont l'intensité s'est modifiée par rapport au spectre de l'acétate de cuivre.

Dans le cas du spectre de l'acétate de cuivre, un épaulement **X** de faible intensité est visible vers 8982 eV. Il est généralement caractéristique de transitions $1s \rightarrow 4s$ ou $1s \rightarrow 4p$ observées pour des composés dont le cuivre est au degré d'oxydation (I) [Sarode et al. 1983; Kau et al. 1987; Khemthong et al. 2013; Sharma et al. 2015]. Compte tenu de sa faible intensité, son attribution est assez délicate. Les conditions opératoires dans lesquelles le spectre a été enregistré ont été choisies pour minimiser le plus possible le risque de photoréduction. La présence de ce signal est curieuse, pour deux raisons :

- Il n'est pas observé sur le spectre du résinate de cuivre, bien que ce dernier soit un produit de transformation de l'acétate de cuivre, lorsqu'il est mélangé à des résines terpéniques.
- Il est également absent des spectres d'acétate de cuivre rencontrés dans la littérature [Strawn et Baker 2009; Dimkpa et al. 2012; Santoro 2013].

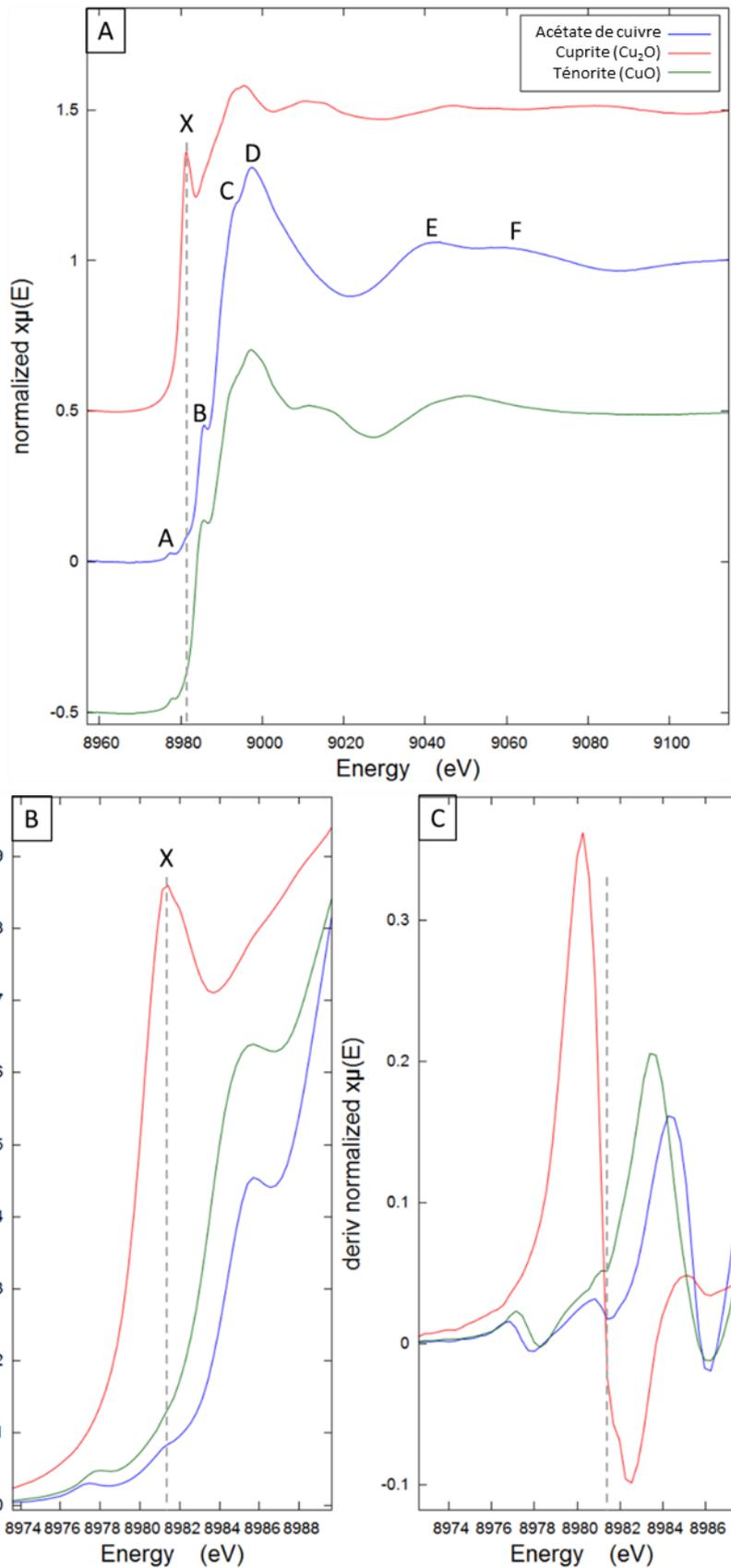


Figure IV-28 : A) Spectres XAS de l'acétate de cuivre (en bleu), de la cuprite (rouge) et de la ténorite (vert). Ces deux derniers sont donnés à titre de références pour des espèces Cu^I et Cu^{II} respectivement. B) Agrandissement de la région du pré-pic et du seuil. C) Dérivée du signal d'absorption de la région du pré-pic et du seuil. La ligne pointillée marque l'emplacement de l'épaulement X.

Deux épaulements sont présents dans la partie ascendante du spectre, vers 8986 (B) et 8994 eV (C). Le premier est attribué à la transition d'un électron 1s vers l'orbitale 4p associée à celle d'un électron du ligand vers l'orbitale 3d (LMCT), connue sous l'appellation « shakedown », tandis que C est dû aux transitions 1s→4p [Kau et al. 1987; Marx et al. 2011]. La présence de l'épaulement B est caractéristique de la présence de Cu^{II} [Sarode et al. 1983; Kau et al. 1987] : il est notamment observé dans le spectre de la ténorite (CuO). Le maximum d'absorption se situe vers 8997 eV (D). A plus haute énergie après le seuil d'absorption, deux oscillations, notées E et F, sont présentes respectivement vers 9042 et 9059 eV.

Le spectre du résinate de cuivre possède une structure très semblable à celle de l'acétate de cuivre. On observe en effet que le pré-pic A, les épaulements B et C, le maximum d'absorption D et les deux oscillations E et F sont présents à des énergies identiques. Nous constatons toutefois que l'épaulement B est moins marqué et que l'oscillation E est plus amortie que sur le spectre de l'acétate de cuivre (voir la dérivée de l'absorption sur la partie droite de la Figure IV-29 : l'amplitude des pics α et β est plus faible dans le cas du résinate de cuivre).

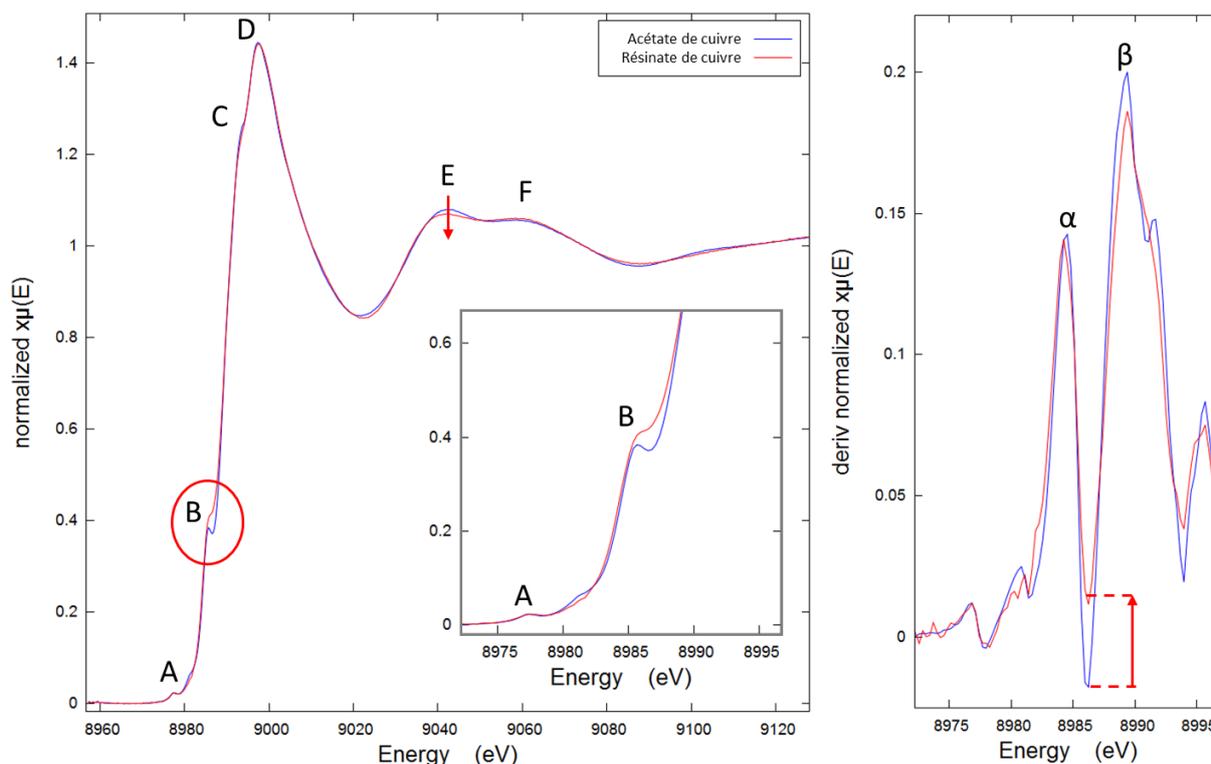


Figure IV-29 : Spectres XAS de l'acétate (en bleu) et du résinate de cuivre (en rouge). L'encart correspond à l'agrandissement de la région du pré-pic et du seuil. A droite, le spectre dérivé de l'absorption dans la zone du pré-pic et du seuil.

Ces changements indiquent que des **transformations au niveau du complexe de cuivre ont pu intervenir lors du mélange de l'acétate de cuivre avec l'acide abiétique** contenu dans les résines terpéniques.

IV.E.2. Spectroscopie XAS des films séchés

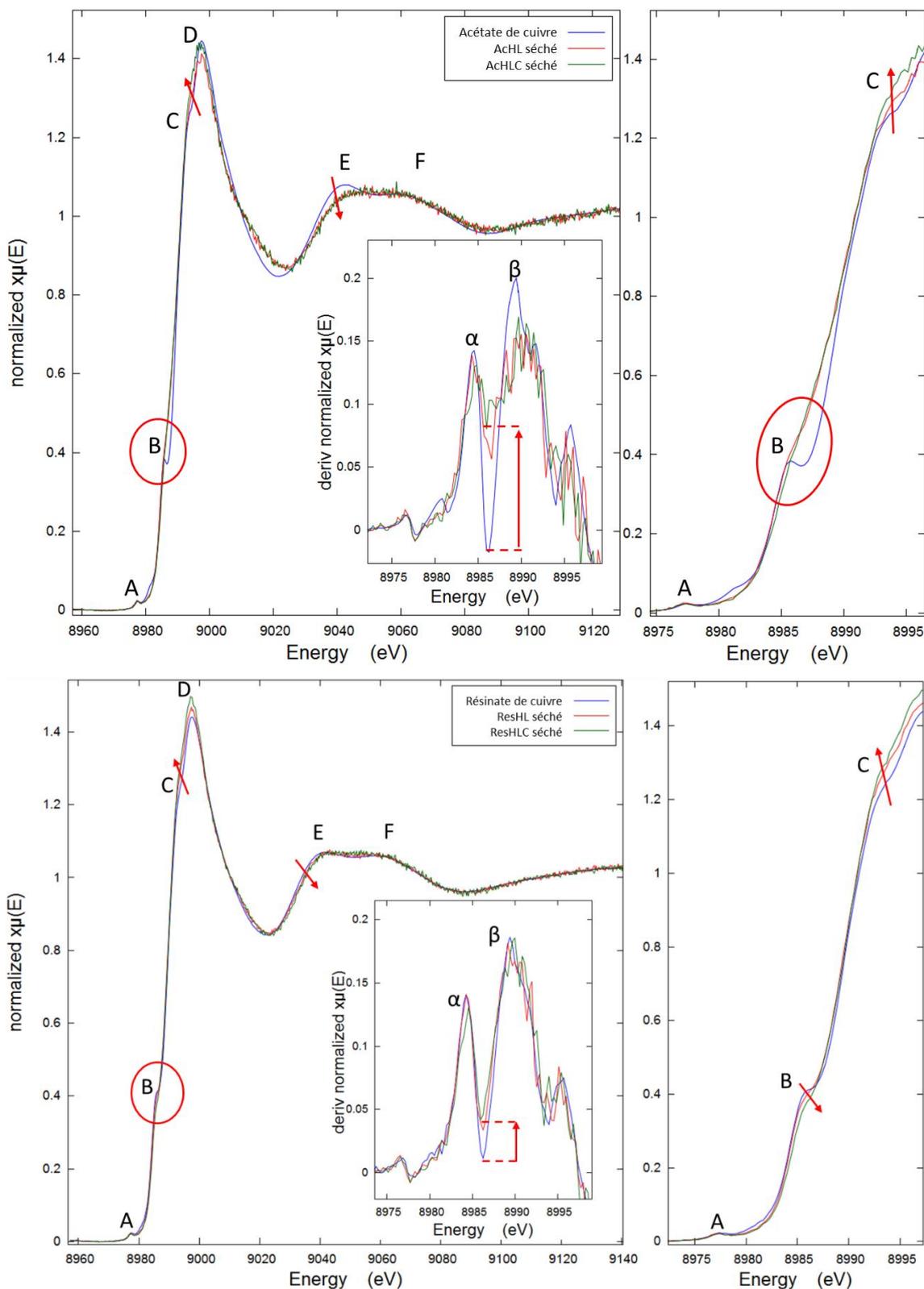


Figure IV-30 : Spectres XAS des mélanges pigment/huile séchés, à base d'acétate de cuivre (en haut) et à base de résinate de cuivre (en bas). Pour chaque cas, en rouge le mélange pigment/huile de lin crue, en vert le mélange pigment/huile de lin cuite, et en bleu le pigment seul. A droite, agrandissement de la zone allant du pré-pic à la raie blanche. L'encart correspond à la dérivée du signal d'absorption de la région du pré-pic et du seuil.

Les films composés des mélanges pigment/huile séchés ont également été analysés (Figure IV-30). Une première remarque peut être faite sur l'allure générale des spectres des mélanges : ils sont plus bruités que ceux des pigments seuls, très probablement à cause de la concentration en pigment assez faible dans l'huile, comme il a été souligné précédemment.

Aucun changement n'est observé au niveau du pré-pic sur le spectre des films AchL et AchLC, en revanche les signaux caractéristiques du pigment seul sont moins visibles, ou davantage amortis. Ceci est particulièrement significatif dans le cas de l'épaule **B** et de l'oscillation **E**. Ces changements sont tout à fait comparables à ceux relevés dans la partie IV.E.1 lors de la comparaison du spectre du résinate de cuivre avec celui de l'acétate de cuivre.

Toutefois, l'amplitude de ces modifications est moins importante lors du mélange du résinate de cuivre avec l'huile que pour les films à base d'acétate de cuivre. Cela peut s'expliquer en considérant que les transformations majeures ont eu lieu principalement lors de la synthèse du résinate de cuivre.

Le mélange des pigments avec l'huile conduit ainsi soit à l'apparition de nouveaux composés au cuivre ou à des changements au niveau du complexe de cuivre. Cela se traduit par l'amortissement des signaux caractéristiques relevés sur le spectre de l'acétate de cuivre.

Il est important de noter que le type d'huile utilisée ne semble pas avoir d'influence sur l'allure des spectres : ceux d'AchL et AchLC sont identiques, et il en va de même pour ceux de ResHL et ResHLC.

IV.E.3. Vieillessement des systèmes simplifiés pigment/liant

Les films des mélanges à base d'acétate de cuivre ont été soumis à différents types de vieillissement, dont les spectres XAS sont présentés à la Figure IV-31. Ces différents vieillissements ont pour conséquence la presque totale disparition des épaulements **B** et **C** dans la montée du seuil, ainsi qu'un amortissement des oscillations **E** et **F**.

D'une manière générale, les spectres du mélange vieilli naturellement et illuminé à 410 nm sont très similaires : les deux types de vieillissement paraissent avoir le même effet sur le complexe de cuivre.

Dans le cas du mélange vieilli thermiquement, un signal **X** est relevé à 8982 eV. Nous rappelons qu'un signal a été rencontré à la même énergie dans le spectre d'acétate de cuivre natif, sans que nous ayons pu lui donner une attribution définitive.

D'autre part, un très léger changement semble se manifester vers 9014 eV.

Dans le cas des mélanges à base de résinate de cuivre (Figure IV-32), le spectre du film illuminé à 410 nm est très similaire à celui du film séché. En revanche, des changements plus marqués sont relevés sur les spectres des mélanges vieillis naturellement et thermiquement : l'épaule **B** disparaît, une nouvelle oscillation **H** apparaît vers 9014 eV et la double oscillation **E/F** entre 9040 et 9060 eV est modifiée. Compte tenu de la position en énergie de cette nouvelle oscillation – dans le domaine XANES – elle peut être caractéristique de modifications au niveau de la seconde sphère de coordination du cuivre.

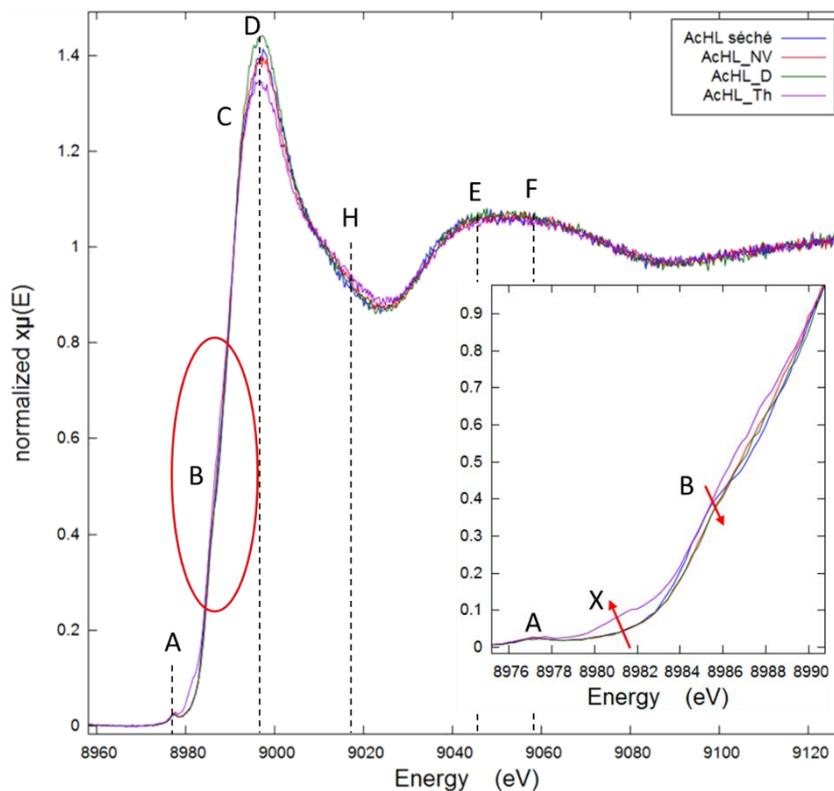


Figure IV-31 : Spectres XAS du mélange AcHL séché (en bleu), vieilli naturellement (NV, en rouge), illuminé à 410 nm (D, en vert) et vieilli thermiquement (Th, en violet). L'encart correspond à l'agrandissement de la zone du pré-pic et du seuil.

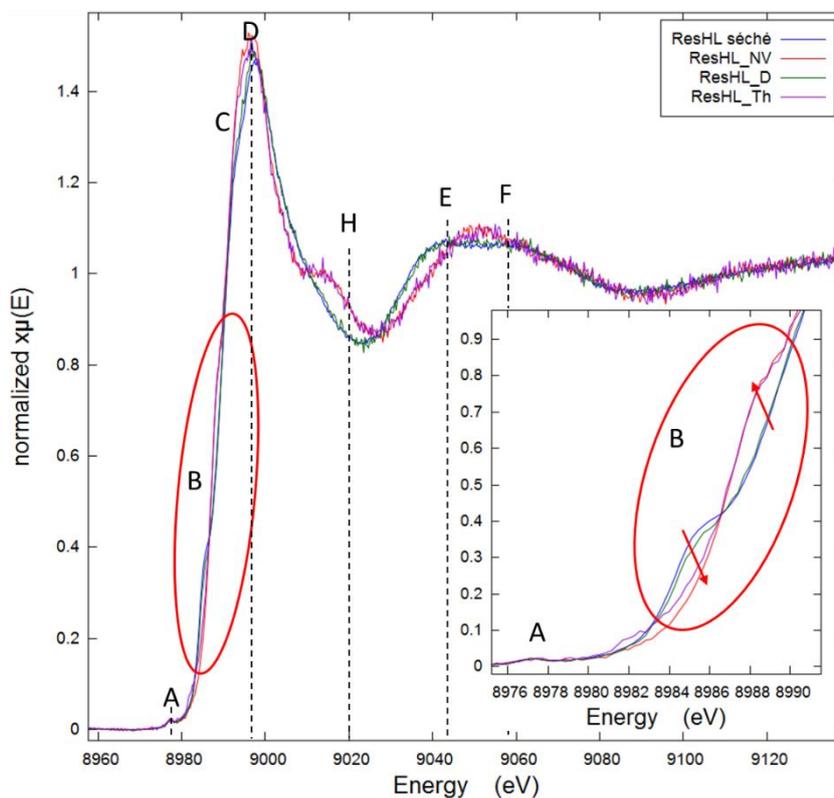


Figure IV-32 : Spectres XAS du mélange ResHL séché (en bleu), vieilli naturellement (NV, en rouge), illuminé à 410 nm (D, en vert) et vieilli thermiquement (Th, en violet). L'encart correspond à l'agrandissement de la région du pré-pic et du seuil.

Dans tous les cas, le signal du pré-pic **A** n'est pas modifié par les différents types de vieillissement, tout comme pour les spectres du mélange AchL vieilli, ce qui montre que les différents types de vieillissement n'impactent pas l'environnement proche du cuivre.

Ces résultats montrent que les deux pigments ne se comportent pas tout-à-fait de la même manière lorsque, mélangés à l'huile, ils sont soumis à ces divers types de vieillissement. Nous mettons ainsi en évidence la différence de réactivité entre le résinate et l'acétate de cuivre lorsque les films sont vieillis naturellement ou thermiquement.

En revanche, pour le mélange AchL, le vieillissement naturel semble être plutôt un état intermédiaire entre l'état « séché » et l'état « vieilli thermiquement », confirmé par la couleur du mélange (Figure IV-3), encore verte pour AchL vieilli naturellement, et complètement brune pour AchL vieilli thermiquement.

	Signal	Energie de la transition pour les mélanges séchés (eV)	Effet du vieillissement		Attribution
			AchL 	ResHL 	
Pré-seuil	A		8977		1s → 3d Cu ^{II}
	X	-	8982 Th	-	1s → 4p Cu ^I Ou 1s → 4s Cu ^I
Seuil	<u>B</u>	8986	NV ↘ D ↘ Th	8988 NV / Th	1s → 4s Cu ^{II} Ou 1s → 4p + LMCT "shakedown" Cu ^{II}
	C		8994		1s → 4p Cu ^{II}
	D		8997		1s → continuum
Oscillations	H	-	-	9014 NV / Th	
	<u>E</u>	9045 (AchL) 9044 (ResHL)	9045 NV / D / Th	NV / Th	
	J	-	-	9050 NV / Th	
	F	9059	9059	NV / Th	

Tableau IV-10 : Signaux XAS des mélanges AchL et ResHL. Les flèches indiquent une évolution de l'intensité avec les différents vieillissements. Les signaux en rouge sont apparus au cours des vieillissements, ceux en bleu ont disparu, et ceux soulignés ont changé de position. NV = vieillissement naturel ; D = illumination à 410 nm ; Th = vieillissement thermique.

La comparaison entre les mélanges à base de résinate de cuivre, préparés avec de l'huile de lin crue d'une part et avec de l'huile de lin cuite d'autre part, ne met en évidence **aucune différence significative due au type d'huile**. Les différentes méthodes de vieillissement ont ainsi le même effet sur les modifications visibles en XAS quelle que soit l'huile de lin utilisée lors de la préparation des mélanges. La même tendance est observée pour les mélanges à base d'acétate de cuivre, même si dans ce cas seuls les mélanges séché et illuminé à 410 nm ont pu être analysés en XAS – des difficultés

de préparation d'échantillons n'ont pas permis d'analyser ce mélange vieilli naturellement ou thermiquement.

Le vieillissement des films des mélanges séchés induit ainsi des modifications de l'allure générale des spectres. Ce résultat est à corréliser avec les changements de couleur observés sur ces échantillons, ce qui démontre l'existence d'un lien entre le phénomène de brunissement et les transformations qui touchent les complexes de cuivre présents au sein de ces mélanges.

Le Tableau IV-10 résume les modifications observées au niveau des signaux XAS au cours des différents types de vieillissement subis par les systèmes simplifiés pigment/liant.

IV.E.4. Spectroscopie XAS des échantillons historiques

La spectroscopie XAS a permis de sonder le complexe de cuivre également dans les échantillons historiques, analysés en microfaisceau. Nous avons ainsi pu collecter des données à la fois sur les échantillons modèles et historiques.

Des spectres représentatifs de deux prélèvements d'œuvres historiques sont présentés aux Figure IV-33 et Figure IV-34. Les positions en énergie des signaux relevés sont résumées dans le Tableau IV-11. L'enregistrement réalisé en microfaisceau est responsable du faible rapport signal/bruit des spectres présentés dans cette partie.

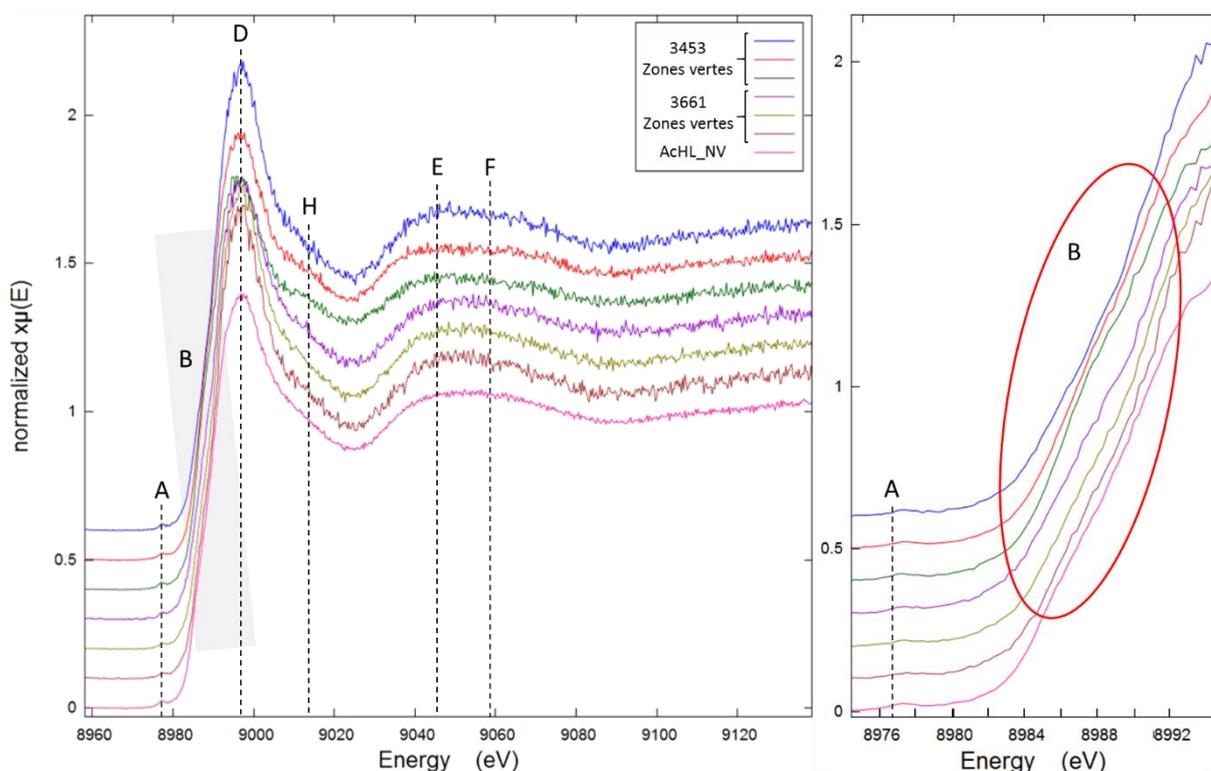


Figure IV-33 : Spectres XAS des zones vertes des échantillons 3453 et 3661, comparés au spectre d'une zone verte du mélange AcHL vieilli naturellement (NV). A droite, agrandissement de la région du pré-pic et du seuil.

Ces spectres sont très similaires. Tous possèdent un pré-pic **A** vers 8977 eV et une raie blanche **D** vers 8997 eV. Cependant la région du seuil est dans le cas des échantillons historiques difficilement exploitable à cause du faible rapport signal/bruit : il est délicat d'attester avec précision de la présence de l'épaulement **B**.

Après le seuil, nous relevons l'existence d'une résonance vers 9014 eV et un fort amortissement des deux oscillations **E** et **F**.

La Figure IV-33 montre clairement que les spectres collectés dans les zones vertes des échantillons historiques ont des caractéristiques très semblables à celles observées pour le spectre d'un film modèle vieilli mais resté vert - par exemple ACHL naturellement vieilli. Cela tend à montrer que des transformations relativement similaires sont susceptibles de se produire au sein du système pigment/liant à la fois dans les échantillons historiques et dans les modèles simplifiés réalisés en laboratoire.

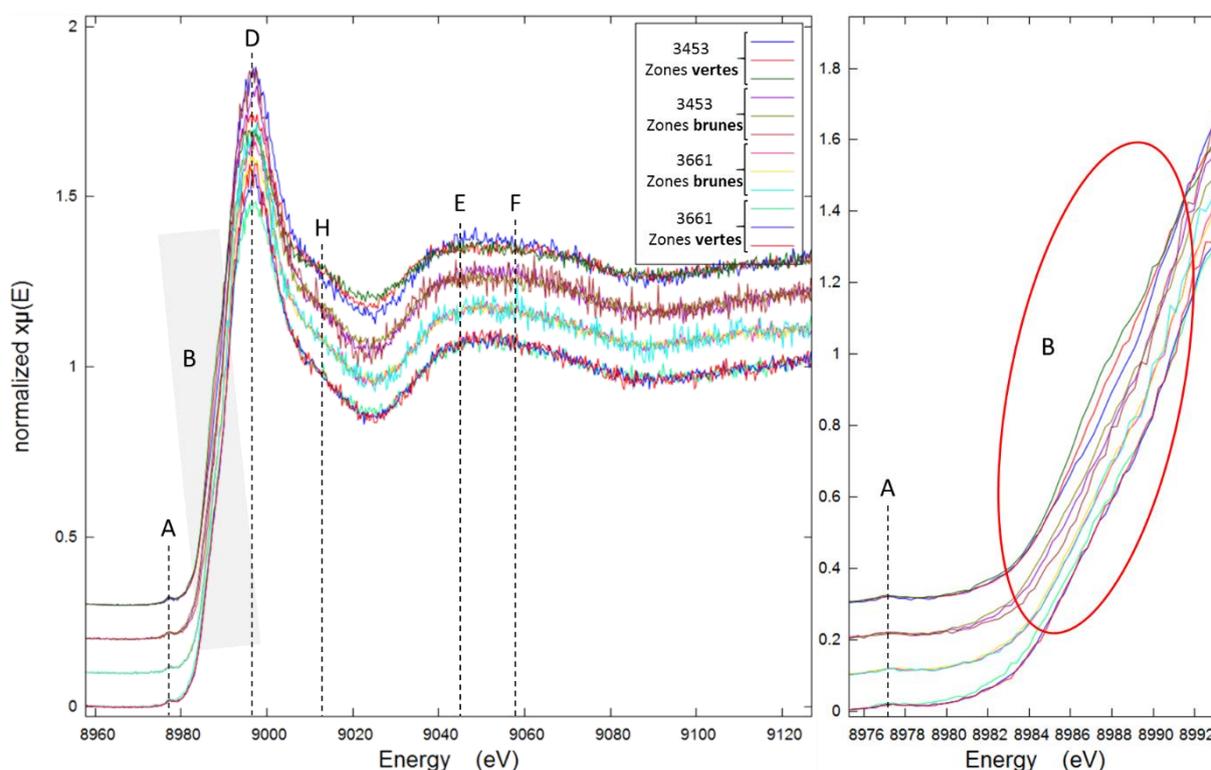


Figure IV-34 : Comparaison des spectres XAS des zones vertes et brunes des échantillons historiques 3453 et 3661. A droite, agrandissement de la région du pré-pic et du seuil.

La comparaison des groupes de spectres en fonction de leur provenance – zone verte ou brunie – ne permet de mettre en avant aucune différence majeure liée au brunissement : les spectres sont très similaires au sein d'un même échantillon, mais également d'un échantillon à un autre (Figure IV-34). De faibles divergences sont observées dans la région du seuil – l'épaulement **B** n'est pas toujours perceptible – et au niveau des oscillations **H** et **E-F/J**. Il n'est ainsi pas possible de discriminer un comportement spécifique en fonction de la zone verte ou brune analysée.

	Signal	Energie de la transition (eV)			Attribution
		Ech. 3453	Ech. 17135	Ech. 366	
Pré-seuil	A	8977			1s → 3d Cu ^{II}
	B	8986-8988			1s → 4s Cu ^{II} Ou 1s → 4p + LMCT « shakedown » Cu ^{II}
Oscillations	D	8997			1s → continuum
	H	9014	-		
	E	9045	-		
	J	-	9051		
	F	9059	-		

Tableau IV-11 : Signaux XAS des échantillons historiques.

Finalement, la spectroscopie XAS ne semble pas différencier les zones vertes des zones altérées des échantillons historiques. Néanmoins il faut garder à l'esprit d'une part que le faible rapport signal/bruit des spectres peut empêcher leur complète exploitation : certaines dissemblances peuvent être masquées par le bruit de fond ; et d'autre part, comme les mesures sont faites en microfaisceau dans le cas des échantillons historiques, il est possible que les zones sondées, même si elles ont l'air altérées sur les images au microscope optique, ne le soient en réalité que très localement.

Les spectres des échantillons historiques ont une allure identique à celle du spectre du mélange AchL vieilli naturellement – resté vert –, ce qui nous conforte tout de même dans l'analyse de systèmes simplifiés pour l'étude du phénomène de brunissement touchant les œuvres historiques.

IV.E.5. Bilan des analyses XAS

De manière générale, la dispersion des pigments dans l'huile suivie du séchage induit des modifications dans les spectres XAS, dont les principales sont la disparition des épaulements **B** et **C** et l'amortissement des oscillations. Ceci montre que des modifications des complexes bimétalliques apparaissent lors du séchage.

Les analyses des échantillons modèles, pour lesquelles des différences ont pu être observées entre échantillon vert et brun, ont permis de mettre en évidence **l'effet du brunissement, qui se traduit par un amortissement de certains signaux – épaulement dans la région du seuil, oscillations**. L'invariabilité du pré-pic démontre **qu'aucune modification n'a lieu dans la première sphère de coordination du cuivre**. Le brunissement a également pour conséquence l'apparition d'une nouvelle résonance **H**.

La forme des spectres des échantillons historiques est tout à fait comparable à celle des spectres collectés sur les films modèles vieillis, en particulier pour le mélange AchL vieilli naturellement.

Il est certain que des transformations se produisent au sein du système pigment/liant, à la fois lors de la dispersion du pigment dans le liant suivie du séchage, et lors du brunissement du mélange. De nouveaux composés formés par le vieillissement de la matrice organique, et dont la présence est

attestée par FTIR, peuvent résulter de la modification des complexes de cuivre. **Les changements remarqués lors du brunissement peuvent avoir plusieurs origines :**

- **Les spectres enregistrés peuvent correspondre à la combinaison de différents complexes de cuivre formés au cours du brunissement. Cela se traduirait dans les spectres XAS par une distribution des signaux, principalement dans la région du seuil, menant à l'observation d'un amortissement des oscillations après le seuil, particulièrement visible sur les spectres des films vieillis.**
- **Ils peuvent être dus à une modification de la sphère de coordination du cuivre au niveau des seconds voisins. Cette hypothèse expliquerait l'apparition du signal H dans de nombreux spectres, et en particulier dans ceux des échantillons historiques.**

Les spectres sont similaires dans les zones vertes et brunes des échantillons historiques. Ce résultat peut être dû au fait que les modifications observées sur les spectres des systèmes modèles sont dans le cas des échantillons historiques de plus faible ampleur, et non discernables compte tenu du faible rapport signal/bruit. D'autre part, les zones brunes sondées ne sont peut-être pas complètement altérées, ce qui conduit à l'obtention de spectres correspondant à la combinaison de signaux caractéristiques à la fois de zones altérées et de zones non altérées.

Le brunissement semble ainsi relié à des transformations au niveau de la deuxième sphère de coordination du cuivre, et/ou à la formation de nouveaux complexes de Cu^{II}, d'autant plus qu'aucune différence n'a pu être observée par XAS entre les systèmes simplifiés préparés à base d'huile de lin crue et ceux à l'huile de lin cuite.

Conclusion

Nous avons utilisé dans ce chapitre différentes techniques analytiques permettant de sonder à la fois le complexe de cuivre et la matière organique qui l'entoure, et ainsi pu démontrer que ces deux constituants sont affectés par le brunissement.

Le Tableau IV-12 résume les résultats obtenus à propos des modifications relevées au niveau de la matière organique, à la fois dans les échantillons historiques et dans les systèmes simplifiés pigment/liant.

Echantillon	Résultats	Technique analytique utilisée
Films séchés 10 mois	Matrice organique plus importante pour Res que pour Ac	PL
	Effet de <i>quenching</i> de la luminescence de l'huile entourant les complexes de cuivre	PL
	Séchage de l'huile : <ul style="list-style-type: none"> - Début de formation de produits de dégradation (aldéhydes, cétones, alcools, esters...) - Modifications au niveau des doubles liaisons C=C des acides gras 	FTIR Raman
Films vieillis naturellement et artificiellement	Matrice organique plus importante pour ResHL que pour AchL	PL
	Vieillissement de l'huile : <ul style="list-style-type: none"> - Augmentation de l'intensité de luminescence - Formation de produits de dégradation (aldéhydes, cétones, alcools, esters...) - Modifications au niveau des liaisons C=C 	PL FTIR Raman
Echantillons historiques	Etat vieilli de l'huile : <ul style="list-style-type: none"> - Plus forte intensité de luminescence dans les zones brunes - Présence de produits de dégradation des huiles (aldéhydes, cétones...) - Matière organique des zones brunes plus dégradée que dans les zones vertes 	PL FTIR

Tableau IV-12 : Bilan des résultats à propos de l'évolution, au cours du brunissement, de la matrice organique dans les échantillons modèles et historiques.

Nous avons également pu mettre en évidence quelques disparités au niveau du complexe de cuivre entre échantillons verts et bruns, malgré une faible concentration en pigment dans les systèmes simplifiés, et un rapport signal/bruit assez faible en XAS. Nous retiendrons la présence d'un massif de bandes FTIR dans la région des liaisons C=O des carboxylates de cuivre coïncidant avec le brunissement observé sur les échantillons concernés, nous poussant à considérer ce massif, même s'il est difficilement exploitable, comme un marqueur du brunissement.

Tous les résultats pointent vers une diversité de complexes de cuivre formés au cours de l'altération chromatique. Les résultats concernant les modifications du complexe de cuivre au cours du brunissement sont présentés dans le Tableau IV-13.

Echantillon	Résultats	Technique analytique utilisée
Mélanges séchés 10 mois	Structure bimétallique pontée + complexes monodentates	FTIR
	Changements structuraux à cause d'effets de ligands	XAS
	Pas d'influence du type d'huile sur le complexe de cuivre	FTIR XAS
Mélanges vieillis naturellement et artificiellement	Présence probable de plusieurs structures différentes (bimétallique pontée, monodentate, bidentate)	FTIR
	Photovieillissement du mélange ResHL : formation d'un nouveau complexe de cuivre monodentate	FTIR
	Formation de complexes de cuivre différents, entraînant une distribution du signal de la double transition [1s→4p + LMCT « shakedown »]	XAS
	Changements structuraux, potentielle formation de nouveaux complexes de cuivre, qui « lisseraient » le signal d'absorption X Modifications au niveau de la deuxième sphère de coordination du cuivre	XAS
	Réactivité plus importante du résinate de cuivre par rapport à l'acétate de cuivre face au vieillissement	XAS
	Pas d'influence du type d'huile sur le complexe de cuivre	FTIR XAS
Echantillons historiques	Présence probable de plusieurs structures différentes (bimétallique pontée, monodentate, bidentate)	FTIR
	Etat « vieilli » des échantillons attesté par la largeur des bandes FTIR Elargissement encore plus important dans les zones brunes des échantillons	FTIR
	Le brunissement s'accompagne de la présence de bandes FTIR larges et intenses dans l'intervalle [1560 cm ⁻¹ ; 1680 cm ⁻¹]	FTIR
	Pas de différence détectable au niveau de la structure du complexe de cuivre entre zones brunes et zones vertes	XAS
	Similitude de l'allure des spectres des échantillons historiques avec celle du mélange AchL naturellement vieilli	XAS

Tableau IV-13 : Bilan des résultats à propos des modifications du complexe de cuivre au cours du brunissement dans les échantillons modèles et historiques.

Chapitre IV

Nous pouvons déduire de ces résultats une cohérence entre les observations faites sur les échantillons historiques et les systèmes modèles, grâce à l'utilisation de techniques analytiques capables de sonder les systèmes à l'échelle micrométrique – qui correspond à la taille des prélèvements effectués sur les œuvres historiques. Nous validons ainsi l'approche dans laquelle les systèmes « réels » complexes sont simulés par des « modèles » simplifiés, pour la compréhension du mécanisme de brunissement des pigments verts à base de cuivre.

Malgré l'évidence de l'évolution de la matière organique au cours du brunissement, nous suspectons que le phénomène soit la conséquence directe de modifications s'opérant au niveau du complexe de cuivre, comme l'ont partiellement démontré les résultats obtenus en spectroscopie XAS.

En raison de la similitude de comportement des systèmes réels et modèles, nous pouvons alors sonder plus précisément le complexe de cuivre, par l'utilisation des spectroscopies RPE et d'absorption UV-Visible sur les systèmes simplifiés. Grâce à leur plus grande résolution énergétique – par rapport au XAS – ces techniques nous permettront d'accéder à la structure électronique des complexes de cuivre, et de suivre leur évolution au cours du changement chromatique : cette étude constitue l'objet du Chapitre V suivant.

Chapitre V

Chapitre V - Modifications du complexe de cuivre au cours du brunissement

Nous avons vu au chapitre précédent que les deux composantes des systèmes pigment/huile – la matrice organique et le complexe de cuivre – sont sujettes à des modifications au cours du phénomène de brunissement. Comme l'ont montré qualitativement les spectroscopies de photoluminescence, FTIR et XAS, cette observation concerne aussi bien les prélèvements faits sur les œuvres historiques que les systèmes simplifiés préparés en laboratoire. Toutefois, la présence simultanée de ces deux composantes est indispensable, puisque ni l'huile ni les pigments ne brunissent lorsqu'ils sont séparés [Santoro 2013].

Nous avons également déduit des résultats présentés au Chapitre III qu'aucune corrélation ne peut être faite entre le changement chromatique des pigments verts à base de cuivre et la présence d'un autre pigment dans la même couche ou dans une couche adjacente. Puisque le phénomène de brunissement est spécifique aux systèmes constitués du mélange pigment/huile, une analyse plus détaillée de son mécanisme peut alors se faire à l'aide des échantillons simplifiés, qui représentent ainsi de bons modèles de couches picturales.

Outre l'effet d'activation thermique identifié dans le vieillissement de ces systèmes [Santoro 2013], nous distinguons deux facteurs susceptibles de jouer un rôle dans le mécanisme de brunissement :

- D'une part, nous pouvons penser que la lumière participe au phénomène, en raison des observations faites dans le Chapitre III (voir Figure III-14 et Figure III-15) à propos de la différence entre deux échantillons prélevés dans deux zones très proches d'une même œuvre, mais dont l'un provient d'une zone exposée à la lumière (le plus usé : la couche d'intérêt est d'un vert assez sombre), alors que l'autre était protégé par le cadre (le moins usé, encore d'une teinte verte profonde). Une telle hypothèse n'est pas vraiment inédite, car l'exposition à la lumière est considérée depuis longtemps comme une des causes probables du brunissement des pigments verts à base de cuivre [Kühn 1970]. Dans un domaine plus éloigné de celui du patrimoine – la photocatalyse appliquée à l'environnement – il est connu que des complexes métalliques, notamment à base de cuivre, sont responsables de la photodégradation de polluants organiques [Cieśła et al. 2004]. Il est alors assez logique de faire le lien entre photocatalyse et altération des verts au cuivre.
- D'autre part, il est également reconnu que l'oxygène moléculaire diffusant dans les couches picturales est responsable de leur séchage, par polymérisation des triacylglycérols (voir Chapitre I), mais également de leur endommagement au cours du temps [Ioakimoglou et al. 1999]. Ce rôle de l'atmosphère ambiante correspond aux observations faites au Chapitre III (voir Figure III-5), qui montrent que le brunissement apparaît à partir de la surface des couches contenant les pigments verts à base de cuivre ou à partir de fissures traversant ces couches.

Afin d'étudier plus précisément le rôle central des complexes de cuivre dans le phénomène de brunissement, nous avons employé deux techniques analytiques sensibles à leur structure électronique, permettant ainsi de suivre l'évolution de ces complexes au cours du changement

chromatique. Les systèmes simplifiés pigment/liant, séchés et vieillis, ont de ce fait été analysés par spectroscopies RPE et d'absorption UV-Visible. Faute de temps, nous nous sommes avant tout consacrés à l'étude de l'effet de la lumière – plus aisée à contrôler – en examinant l'évolution des systèmes pigment/huile de lin au cours de l'exposition à la lumière à l'aide d'une diode électroluminescente.

Historiquement, les résinates de cuivre n'ont été utilisés que jusqu'au milieu du XVI^e siècle, à cause de leur plus grande propension au brunissement, alors que les acétates de cuivre ont quitté la palette des peintres plutôt vers le début du XIX^e siècle (voir Chapitre I, Figure I-10). Par conséquent, la nature même du complexe de cuivre doit jouer un rôle important. A notre connaissance, les résinates de cuivre n'ayant jamais été analysés par RPE, la première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude comparative par RPE et absorption optique des acétates et résinates de cuivre. Nous aborderons ensuite l'évolution sous l'effet du séchage des mélanges pigment/huile. Puis nous suivrons les modifications des complexes sous l'effet de la lumière avant de comparer l'influence du photovieillissement avec le vieillissement naturel et le vieillissement thermique accéléré. Les résultats obtenus nous permettront enfin de proposer un mécanisme moléculaire expliquant le phénomène de brunissement.

V.A. Caractérisation des complexes de cuivre

Dans cette partie, nous comparons la structure moléculaire des acétates et résinates de cuivre afin de comprendre pourquoi ces derniers semblent plus sensibles au brunissement que les acétates de cuivre.

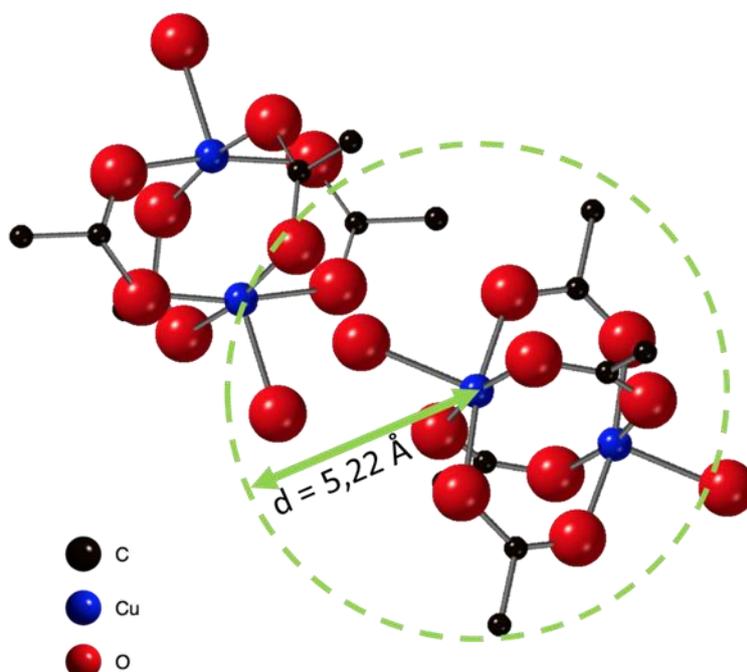


Figure V-1 : Représentation de deux dimères d'acétate de cuivre neutre monohydrate. Le cercle vert pointillé indique la distance la plus courte entre deux dimères (5,22 Å). Cette représentation a été obtenue d'après les données cristallographiques de la référence [Brown et Chidambaram 1973].

Comme l'acétate de cuivre est un solide cristallisé, sa structure moléculaire est connue depuis longtemps par diffraction des rayons X et des neutrons [Figgis et Martin 1956; Brown et Chidambaram 1973; Bertolotti et al. 2012; Shee et al. 2015]. Elle est en fait constituée de dimères d'ions Cu^{II} reliés par quatre ponts carboxylates appartenant à quatre ligands acétate. On rappelle à la Figure V-1 sa représentation, déjà exposée au Chapitre IV. Il est à noter que cette structure a joué un rôle historique en RPE, puisque c'est en 1952 qu'a été reconnu pour la première fois un état triplet $S = 1$ dans le cas de l'acétate de cuivre monohydrate [Bleaney et Bowers 1952; Melnik 1982]. Depuis, la structure électronique de ces complexes dimères de Cu^{II} a fait l'objet de nombreux travaux théoriques et expérimentaux, et ce particulièrement par l'équipe d'Edward Solomon [Kau et al. 1987; Ross et al. 1989; Solomon et al. 1994; Tuzek et Solomon 2001].

Le résinate de cuivre n'étant pas cristallisé, sa structure moléculaire est bien moins connue, bien qu'il ait été montré par spectroscopies FTIR, de réflexion diffuse et XAS qu'elle est probablement identique à celle de l'acétate de cuivre, à base de dimères de Cu^{II} pontés par les groupements carboxylate de quatre ligands abiétate [Cartechini et al. 2008].

V.A.1. RPE de l'acétate de cuivre

La composition du spectre RPE d'un complexe à base de paires $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ a été décrite en détail au Chapitre II, en particulier dans le cas où ce complexe est sous la forme d'une poudre ou d'une phase amorphe (voir paragraphe II.C.2.4.c). La Figure V-2 présente les spectres expérimentaux et simulés de l'acétate de cuivre en bandes X – à 9,4 GHz – et Q – à 34,2 GHz.

Nous rappelons qu'un complexe de ce type comprend deux états de spin, $S = 0$ et $S = 1$; que seul l'état triplet $S = 1$ est paramagnétique ; et que l'état singulet $S = 0$ est le plus bas en énergie, à cause du couplage antiferromagnétique des deux Cu^{II} . L'interaction d'échange $2J \approx 315 \text{ cm}^{-1}$ étant du même ordre que l'énergie thermique ambiante qui est d'environ 200 cm^{-1} , l'état $S = 1$, comprenant 3 états $m_S = 0, \pm 1$, est ainsi peuplé à température ambiante, et donne par conséquent un signal RPE.

Le spectre comprend trois transitions : deux transitions qui obéissent à la règle $\Delta m_S = \pm 1$ – donc entre les états $m_S = \pm 1$ et l'état $m_S = 0$ – et une transition « interdite » $\Delta m_S = 2$ entre les états $m_S = -1$ et $m_S = +1$. La position en champ magnétique de ces transitions étant très dépendante de l'orientation du champ magnétique par rapport à l'axe Cu-Cu – angle θ – et les grains de la poudre d'acétate de cuivre présentant toutes les orientations possibles, le spectre représente ainsi la contribution cumulée de toutes ces orientations. Les variations avec l'angle θ des transitions RPE, calculées grâce aux paramètres de simulation donnés dans le Tableau V-1, sont présentées aux Figure V-2.A et Figure V-2.C. En raison du mode de détection adopté en RPE, qui donne accès à la dérivée du spectre d'absorption, seules certaines orientations, en général $\theta = 0$ et 90° contribuent au spectre RPE.

Le spectre en bande Q, plus facile à interpréter visuellement, est donné à la Figure V-2.D. Les deux raies principales à 1000 et 1350 mT correspondent aux transitions autorisées $\Delta m_S = \pm 1$ pour l'angle $\theta = 90^\circ$ – transitions perpendiculaires –, avec un écart équivalent à la valeur du paramètre D – en unités de champ magnétique. Une seule des deux transitions pour $\theta = 0^\circ$ est visible, à 700 mT – transition parallèle. L'écart entre les raies parallèles est proche de $2D$. La raie vers 500 mT représente la transition interdite $\Delta m_S = 2$; elle varie très peu avec l'angle θ . En réalité, cette transition n'est vraiment interdite

qu'à très haute fréquence. A plus basse fréquence, comme c'est le cas en bande Q, elle devient légèrement autorisée en apparence, en raison du mélange entre les états quantiques $m_s = +1$ et -1 et l'état $m_s = 0$ [Bertrand 2010]. Ce spectre est très bien simulé avec les paramètres donnés dans le Tableau V-1.

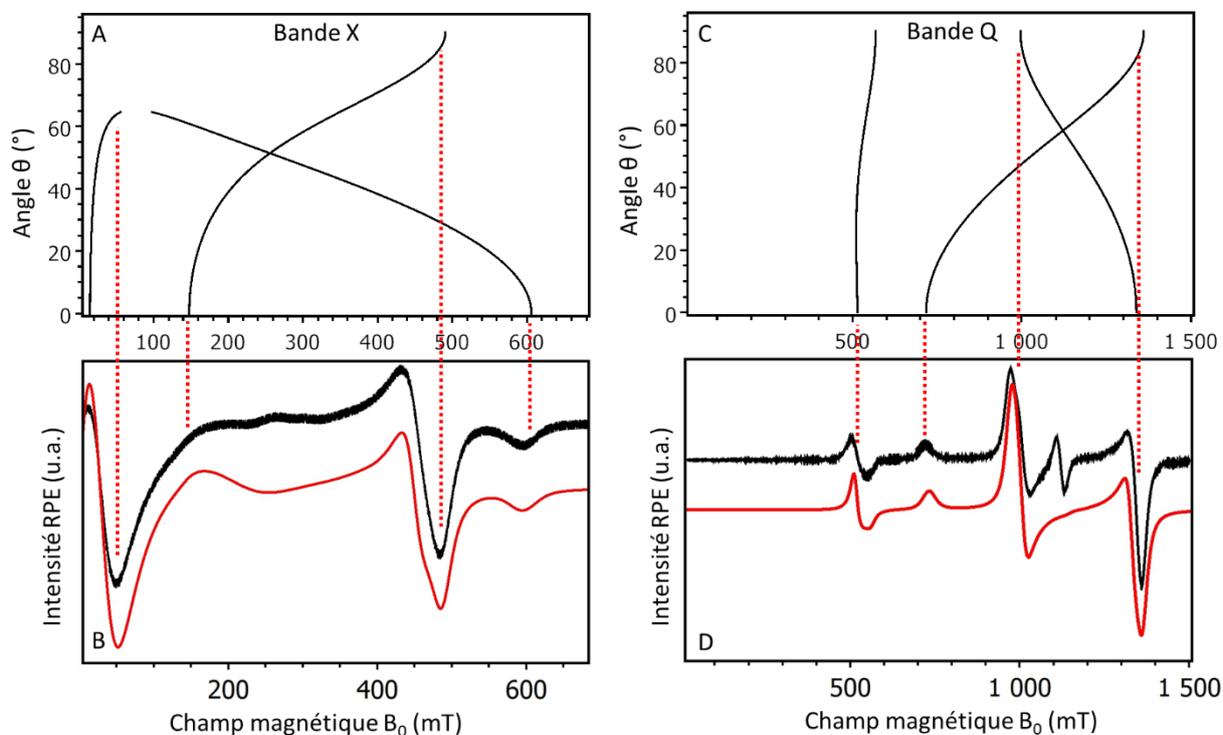


Figure V-2 : Spectres RPE expérimentaux (en noir) et simulés (en rouge) en bandes X et Q de l'acétate de cuivre, ainsi que les variations théoriques de la position des raies RPE en fonction de l'angle ϑ entre le champ magnétique B_0 et l'axe de symétrie du complexe binucléaire de Cu^{II} (voir Chapitre II pour davantage d'explications). A) Variations angulaires théoriques en bande X. B) Spectres en bande X (9,39 GHz). C) Variations angulaires théoriques en bande Q. D) Spectres en bande Q (34,24 GHz).

Le spectre en bande X est plus difficile à interpréter visuellement. Seule la simulation, avec les mêmes paramètres qu'en bande Q, permet son exploitation. Il présente trois signaux, l'un à champ faible vers 50 mT, correspondant à l'orientation $\theta \approx 60^\circ$, et les deux autres à champ fort vers 480 et 600 mT, correspondant respectivement aux orientations $\theta \approx 90^\circ$ et $\theta \approx 0^\circ$ (Figure V-2.A et Figure V-2.B). A une fréquence aussi basse qu'en bande X, l'effet Zeeman est du même ordre de grandeur que l'éclatement en champ nul D , ce qui implique que les états m_s sont totalement mélangés. On ne peut alors plus distinguer, comme en bande Q, les transitions permises des transitions interdites.

Paramètres RPE	Acétate de cuivre	Résinate de cuivre
g_{\parallel}	2,37	2,37
g_{\perp}	2,07	2,06
A_{\parallel} (10^{-4} cm^{-1})	62	62
A_{\perp} (10^{-4} cm^{-1})	5	5
D (cm^{-1})	0,345	0,345
E/D	0,03	0
ΔB (mT)	20	5

Tableau V-1 : Paramètres RPE des dimères $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ de l'acétate et du résinate de cuivre.

Malgré les 7 paramètres ajustables nécessaires à la simulation des spectres (Tableau V-1), le fait que ce jeu de 7 paramètres permette de simuler les spectres RPE à deux fréquences différentes – donc à la fois en bande X et en bande Q – est la preuve de la solidité de cette simulation.

Un signal non prévu par la simulation apparaît dans le spectre en bande Q de l'acétate de cuivre : il s'agit de la raie située vers 1100 mT, non visible sur le spectre en bande X. Le facteur $g = 2,18$ de cette raie étant caractéristique d'un composé de Cu^{II} , l'hypothèse la plus plausible est qu'elle serait due à une très faible quantité d'une phase parasite contenant du cuivre II.

V.A.2. RPE du résinate de cuivre

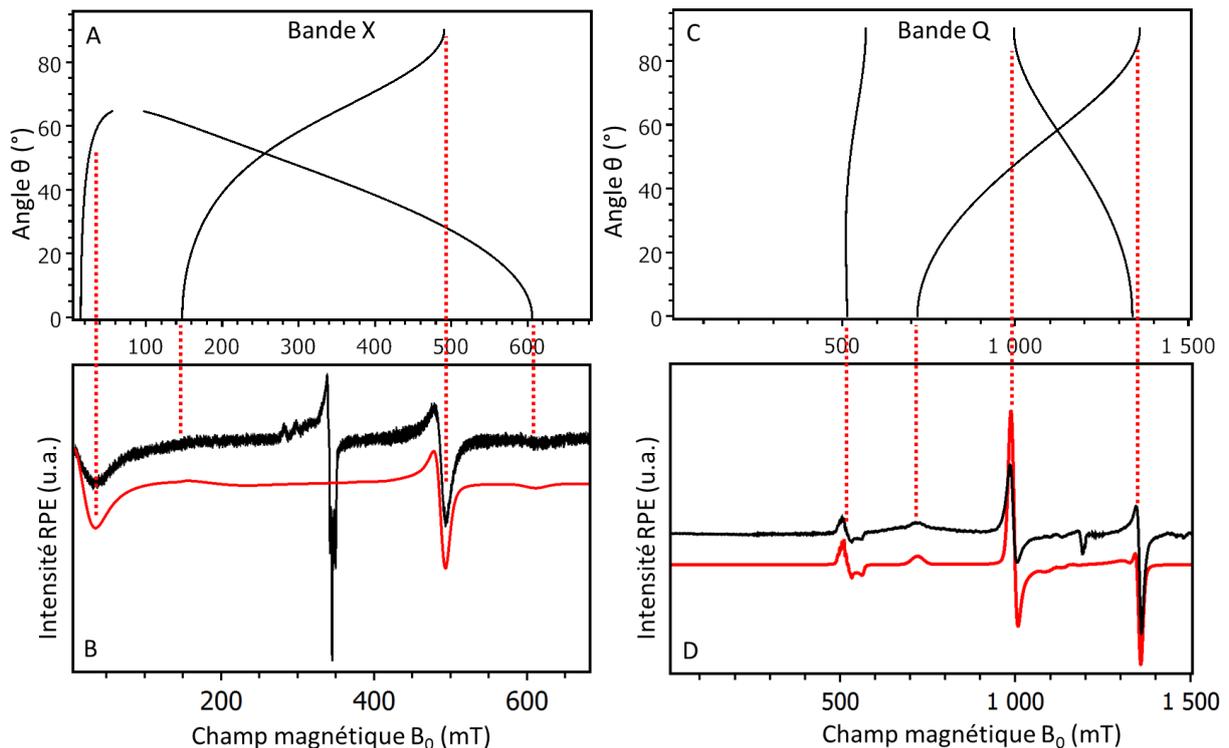


Figure V-3 : Spectres RPE expérimentaux (en noir) et simulés (en rouge) en bandes X et Q du résinate de cuivre, ainsi que les variations théoriques de la position des raies RPE en fonction de l'angle ϑ entre le champ magnétique B_0 et l'axe de symétrie du complexe binucléaire de Cu^{II} . A) Variations angulaires théoriques en bande X. B) Spectres en bande X (9,86 GHz). C) Variations angulaires théoriques en bande Q. D) Spectres en bande Q (34,23 GHz).

Le spectre en bande Q du résinate de cuivre est très semblable à celui de l'acétate de cuivre (Figure V-3.C et Figure V-3.D). Une caractéristique les distingue toutefois l'un de l'autre : les raies sont nettement plus fines sur le spectre du résinate de cuivre, ce qui permet de résoudre, dans la transition interdite $\Delta m_s = 2$ située vers 500 mT, la structure hyperfine avec les spins nucléaires $I = 3/2$ des isotopes ^{63}Cu et ^{65}Cu des deux noyaux de cuivre du dimère (Figure V-4.B). Une décomposition en $2n+1$ raies hyperfines, soit 7 raies – avec le nombre de noyaux de cuivre $n = 2$ –, est observée, d'intensités relatives 1:2:3:4:3:2:1, très bien prises en compte par la simulation. Cette structure est masquée, bien que présente, par la largeur de raie des autres transitions. Comme la valeur de l'éclatement en champ nul D , la valeur du couplage hyperfin A_{\parallel} est déterminée par la distance Cu-Cu intradimère. L'acétate et le résinate de cuivre ayant la même valeur D , leur couplage hyperfin A_{\parallel} doit également être identique. La structure hyperfine a ainsi été prise en compte dans la simulation des deux composés, aussi bien en

bande Q qu'en bande X. Cela a permis de déduire la largeur de raie résiduelle ΔB . Comme dans le cas de l'acétate de cuivre, la simulation des spectres du résinate de cuivre est possible – et satisfaisante – grâce au même jeu de paramètres, donné dans le Tableau V-1, pour les deux fréquences.

La comparaison des paramètres de simulation de l'acétate et du résinate de cuivre (Tableau V-1) démontre de ce fait parfaitement la structure dimérique du résinate de cuivre, déjà suspectée en FTIR dans le chapitre précédent. L'égalité des valeurs de D et du facteur g pour les deux complexes indique que les deux Cu ont rigoureusement le même environnement au niveau des premiers voisins, et que leurs distances Cu-Cu intradimères sont identiques, c'est-à-dire 0.262 nm. Ainsi, les deux complexes sont formés d'une paire d'ions Cu^{II} reliés par quatre ponts carboxylates – acétates ou abiétates. Ces résultats confirment, avec une bien meilleure précision, les conclusions obtenues par Cartechini en spectroscopies FTIR et UV-Visible en réflexion diffuse [Cartechini et al. 2008].

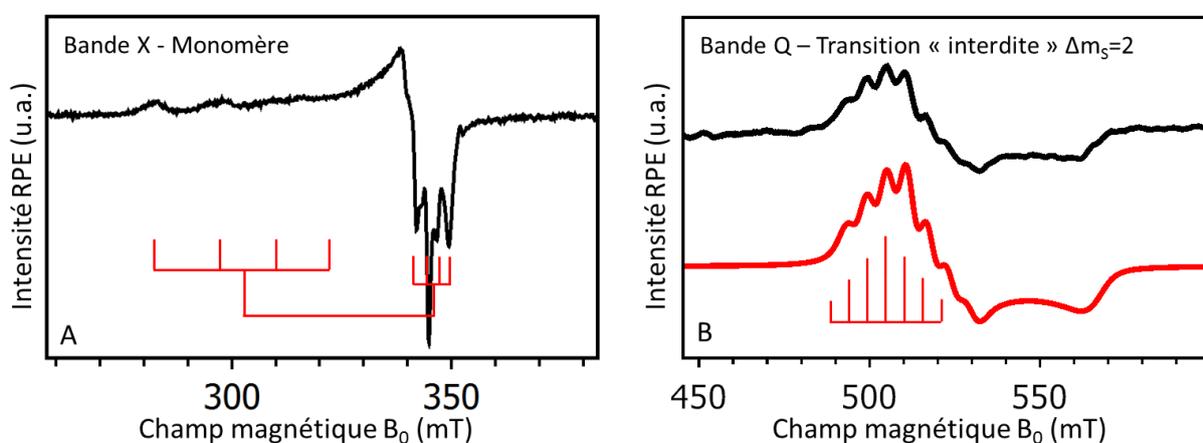


Figure V-4 : A) Spectre en bande X du complexe monomérique de Cu^{II} (250-350 mT) dans le résinate de cuivre, ainsi que la description de sa structure hyperfine avec les isotopes ^{63}Cu et ^{65}Cu . B) Agrandissement de la transition interdite $\Delta m_s=2$ du spectre en bande Q du résinate de cuivre, montrant une structure hyperfine résolue avec les deux isotopes ^{63}Cu et ^{65}Cu des deux noyaux de cuivre du dimère. Le spectre expérimental est en noir, la simulation en rouge.

L'acétate et le résinate de cuivre présentent toutefois quelques différences, qui peuvent tout à fait s'expliquer par l'effet stérique important des ligands abiétate par rapport aux ligands acétate. Cet effet d'encombrement stérique a pour conséquences une augmentation de la distance interdimère (Figure V-5) et ainsi une diminution des interactions d'origine électrostatique et magnétique entre dimères voisins. Ces différences sont :

- L'éclatement en champ nul – ZFS – des deux complexes présente la même composante axiale $D = 0,345 \text{ cm}^{-1}$. Toutefois, le ZFS de l'acétate de cuivre possède une faible composante rhombique E , avec $E/D = 0,03$, alors que le ZFS du résinate de cuivre est parfaitement axial puisque $E/D = 0$. Cela implique un léger abaissement de la symétrie de l'environnement local du complexe d'acétate de cuivre, en raison d'une plus forte interaction coulombienne entre dimères voisins. Les dimères sont assez proches les uns des autres dans l'acétate de cuivre : une distance Cu-Cu interdimère de 5,22 Å a été mesurée par diffraction de neutrons [Brown et Chidambaram 1973]. Cela permet aux électrons d'un dimère de détecter – bien que très faiblement, considérant la valeur assez proche de 0 de E/D – ceux des dimères voisins. Un tel effet de voisinage n'existe pas dans le cas du résinate de cuivre à cause du plus grand éloignement des dimères entre eux.

- La largeur de raie RPE résiduelle ΔB est quatre fois plus faible pour le résinate que pour l'acétate de cuivre – elle est respectivement de 5 et 20 mT. Cela explique par ailleurs pourquoi l'interaction hyperfine avec le cuivre est partiellement résolue en bande Q pour la transition $\Delta m_s = 2$ du résinate de cuivre, et ne l'est pas pour l'acétate de cuivre. Une cause importante d'élargissement des raies en milieu magnétiquement concentré est l'interaction dipolaire magnétique entre complexes voisins, proportionnelle à R^{-3} , avec R la distance moyenne entre complexes proches voisins. Il semble de ce fait logique que les raies RPE plus fines du résinate de cuivre résultent d'une valeur de R plus grande que pour l'acétate de cuivre.

- Enfin, l'acétate de cuivre est solide, alors que le résinate de cuivre est un liquide visqueux, ce qui implique des forces de cohésion entre dimères voisins plus fortes pour l'acétate que pour le résinate de cuivre.

Une représentation schématique de ce que pourrait être le résinate de cuivre est exposée à la Figure V-5, avec des distances interdimeres plus grandes que dans le cas de l'acétate de cuivre (voir Figure V-1).

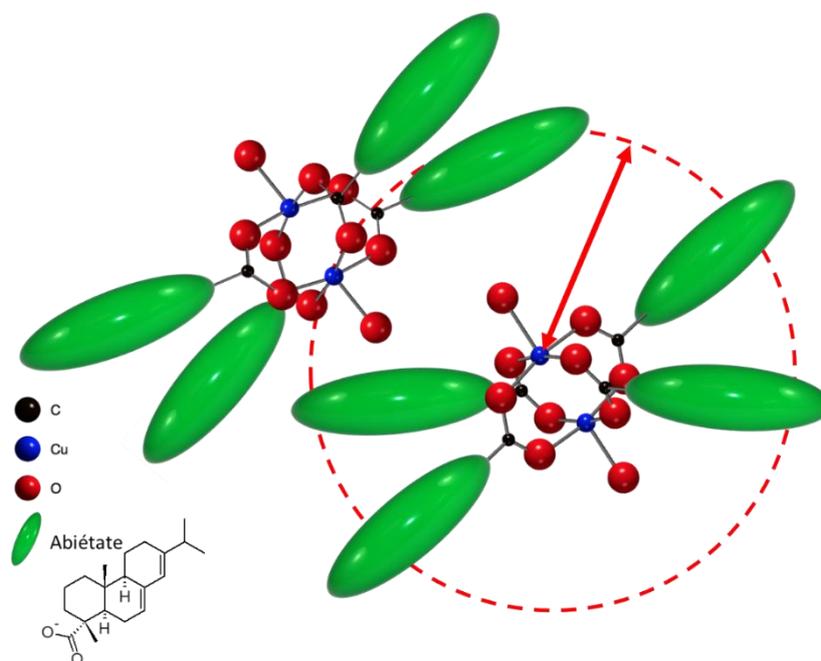


Figure V-5 : Représentation de deux dimères de résinate de cuivre. Le cercle rouge pointillé est une indication qualitative de l'éloignement entre deux dimères, dû à l'effet d'encombrement stérique des ligands abiétate.

Présence de complexes monomériques de Cu^{II} dans le résinate de cuivre

Le spectre RPE en bande X du résinate de cuivre présente une différence importante avec celui de l'acétate de cuivre (Figure V-3.B et Figure V-2.B). En effet, aux transitions caractéristiques du dimère $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ s'ajoute un massif entre 250 et 350 mT en bande X et vers 1200 mT en bande Q (Figure V-3.B et Figure V-4.A), présentant une structure hyperfine avec un seul noyau Cu, c'est-à-dire 4 raies, et la forme caractéristique du spectre d'un complexe mononucléaire de Cu^{II} en environnement plan-carré ou octaèdre étiré, c'est-à-dire un électron célibataire dans l'orbitale $3d_{x^2-y^2}$ (voir Figure II-17). Par la suite, nous appellerons ce type de spectre « monomère », par opposition aux spectres des dimères rencontrés jusqu'à présent. Ce spectre de monomère apparaît nettement moins intense en bande Q

qu'en bande X. Ceci est dû à l'étalement important en champ magnétique du dimère en bande X – de 0 à 600 mT – alors que le spectre du monomère est bien moins étalé – entre 250 et 350 mT – ce qui diminue d'autant l'amplitude du spectre du dimère, mais pas son intensité, donnée par la double intégrale du spectre. Cet effet d'étalement du spectre du dimère est moindre en bande Q, augmentant de ce fait son amplitude par rapport au signal du monomère. Il ne faut donc pas se fier aux intensités apparentes des transitions RPE – c'est-à-dire à leur amplitude – : les simulations attestent effectivement l'égalité des proportions relatives des monomères et des dimères entre bandes X et Q.

Ces résultats peuvent être corrélés avec ceux obtenus en FTIR (voir Chapitre IV), où a été présumée la présence simultanée de complexes de structure bimétallique pontée d'une part et monodentate d'autre part : les premiers sont à associer au signal RPE des dimères, et les seconds à celui des monomères. Nous pouvons ainsi en déduire que les monomères présents dans le résinate de cuivre sont monodentés.

V.A.3. Absorption UV-Visible

La similitude de la structure de l'acétate et du résinate de cuivre bimétalliques, déduite de la RPE, se retrouve également dans les spectres d'absorption UV-Visible. La Figure V-6 présente les spectres de réflectance diffuse des deux pigments, avec R la réflectance. En traçant $\log(1/R)$ en fonction du nombre d'onde, on obtient un spectre semblable à un spectre d'absorption – donc de pseudo-absorbance. La bande vers 14500 cm^{-1} est due aux transitions entre les orbitales d des ions Cu^{II} individuels, éclatées par le champ des ligands [Leyte et al. 1968; Burrows 1982]. Par la suite, nous appellerons ces transitions « d-d ».

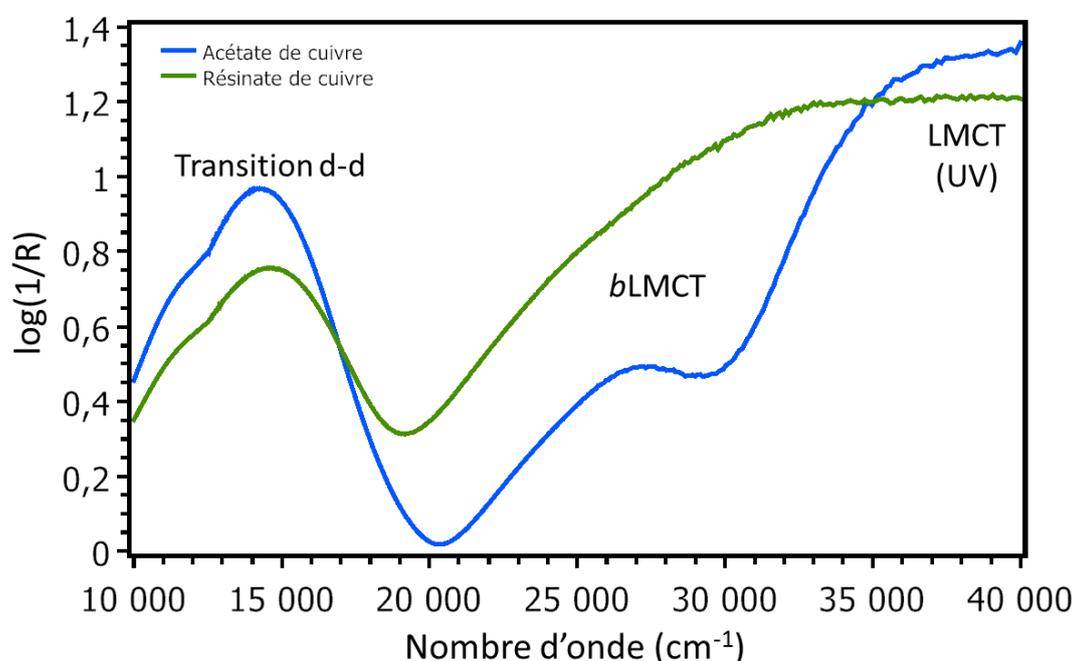


Figure V-6 : Spectres de réflectance UV-Visible de l'acétate de cuivre (en bleu) et du résinate de cuivre (en vert). R est la réflectance totale.

Dans le cas de l'acétate de cuivre, deux autres bandes sont présentes vers 27000 et 38000 cm^{-1} , correspondant aux transferts de charge des orbitales p des oxygènes voisins vers le métal – Ligand-to-Metal Charge Transfer, LMCT [Cartechini et al. 2008]. La bande LMCT vers 27000 cm^{-1} est caractéristique de la structure binucléaire pontée du complexe, souvent appelée « bande de dimère » dans la littérature [Leyte et al. 1968; Burrows 1982; Ross et al. 1989]. Nous l'appellerons désormais « *b*LMCT » – pour *bridging* LMCT. Au contraire, la bande vers 38000 cm^{-1} est un LMCT impliquant des ligands non pontant.

Ce décalage du *b*LMCT à 27000 cm^{-1} par rapport aux autres LMCT vers 38000 cm^{-1} est expliqué dans le paragraphe V.A.4 suivant.

Le spectre d'absorption UV-Visible du résinate est assez similaire à celui de l'acétate de cuivre : on repère aisément la bande d-d à 14500 cm^{-1} , ainsi que la bande *b*LMCT vers 27000 cm^{-1} (Figure V-6). Toutefois, on remarque que cette dernière bande est très élargie et fusionne avec d'autres bandes ; cela est dû à l'absorption dans les proches UV des résines terpéniques présentes dans le pigment [Cartechini et al. 2008].

Cette similitude des spectres de réflectance des deux pigments a déjà été observée par le passé (Figure V-7), et a constitué un argument pour proposer une structure dimérique du résinate de cuivre, analogue à celle de l'acétate de cuivre [Cartechini et al. 2008].

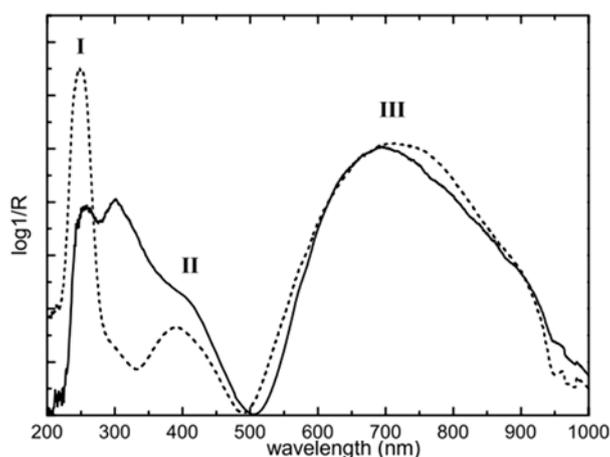


Figure V-7 : Spectres de réflectance UV-Visible de l'acétate de cuivre (en pointillés) et du résinate de cuivre (en trait continu) [Cartechini et al. 2008].

Visuellement et d'après les analyses colorimétriques des pigments présentées au Chapitre IV, le résinate de cuivre est davantage vert que bleu, contrairement à l'acétate de cuivre. Cela est bien confirmé en absorption UV-Visible : le minimum d'absorption sur le spectre de résinate de cuivre est décalé vers des plus faibles énergies par rapport à celui de l'acétate, ce qui explique sa couleur plutôt verte que bleue.

Normalement, la bande d-d est interdite de symétrie par la règle de Laporte $\Delta l = \pm 1$ (l étant le moment cinétique de l'électron), alors qu'un LMCT est tout à fait permis, puisqu'il fait intervenir un transfert électronique entre orbitales p du ligand et orbitales d du métal. On remarque au contraire que l'intensité du *b*LMCT à 27000 cm^{-1} est plus faible que celle de la bande d-d à 14500 cm^{-1} . L'intensité importante de la bande d-d est liée à la présence d'un centre de symétrie dans les dimères Cu-Cu [Ross et al. 1989]. L'interaction entre les deux Cu^{II} induit des combinaisons linéaires symétriques et

antisymétriques – donc de parité différente – d’orbitales d. Les transitions d-d se faisant entre combinaisons de parité différente, elles sont permises par la règle de Laporte. L’existence de ce centre d’inversion, ajoutée aux observations précédentes et aux données de la littérature [Brown et Chidambaram 1973], permet de confirmer que les structures de l’acétate et du résinate de cuivre sont identiques.

Les résultats obtenus par spectroscopies RPE et d’absorption UV-Visible révèlent ainsi que les complexes de cuivre des deux pigments ont la même structure électronique, bien que l’encombrement stérique des ligands entraîne une différence de la distance inter-dimère : la taille importante des ligands abiétates impose une plus grande distance entre dimères que dans le cas de l’acétate de cuivre. Le résumé des résultats obtenus dans cette partie est présenté dans le Tableau V-2.

	Acétate de cuivre	Résinate de cuivre	Technique analytique utilisée
Structure	Structure bimétallique pontée	Structure bimétallique pontée	FTIR RPE UV-Visible
Distance entre deux dimères	5,22 Å	> 5,22 Å	XRD (Ac) RPE (Res)
Présence d’un centre d’inversion	Oui (même si abaissement de la symétrie avec E/D non nul)	Oui	RPE UV-Visible
Monomère	Aucun	Présence de monomères	RPE

Tableau V-2 : Bilan des résultats obtenus par RPE et absorption UV-Visible pour les pigments seuls.

V.A.4. Structure électronique des dimères d’acétate et de résinate de cuivre

Nous abordons ici la structure électronique des complexes de Cu^{II} dans le formalisme du trou électronique. La situation d’un simple complexe de Cu^{II} monomérique a été décrite dans le Chapitre I et est résumée sur le diagramme de gauche de la Figure V-8. Les transitions dans le visible ou à la limite UV-visible sont représentées par des flèches rouges en trait plein, alors que les transitions franchement dans l’UV le sont par des flèches bleues pointillées.

La structure électronique d’un complexe dimérique Cu^{II}-Cu^{II} est plus compliquée, mais elle a été assez minutieusement étudiée, en particulier par l’équipe d’Edward Solomon dans le cadre du modèle VBCI – Valence-Bond Configuration Interaction [Solomon et al. 1994; Tuzek et Solomon 2001]. Nous nous contenterons ici d’en résumer les principales caractéristiques, nécessaires pour comprendre la corrélation entre absorption optique et RPE que nous avons observée au cours de ce travail.

Par la suite, nous considérerons un complexe bimétallique de symétrie D_{2h} , bien que la symétrie réelle du complexe puisse être plus basse – C_{2v} par exemple. Cependant, un abaissement de symétrie n'altère par le raisonnement qui suit. L'avantage de la symétrie D_{2h} est qu'elle met bien en évidence le rôle du centre de symétrie.

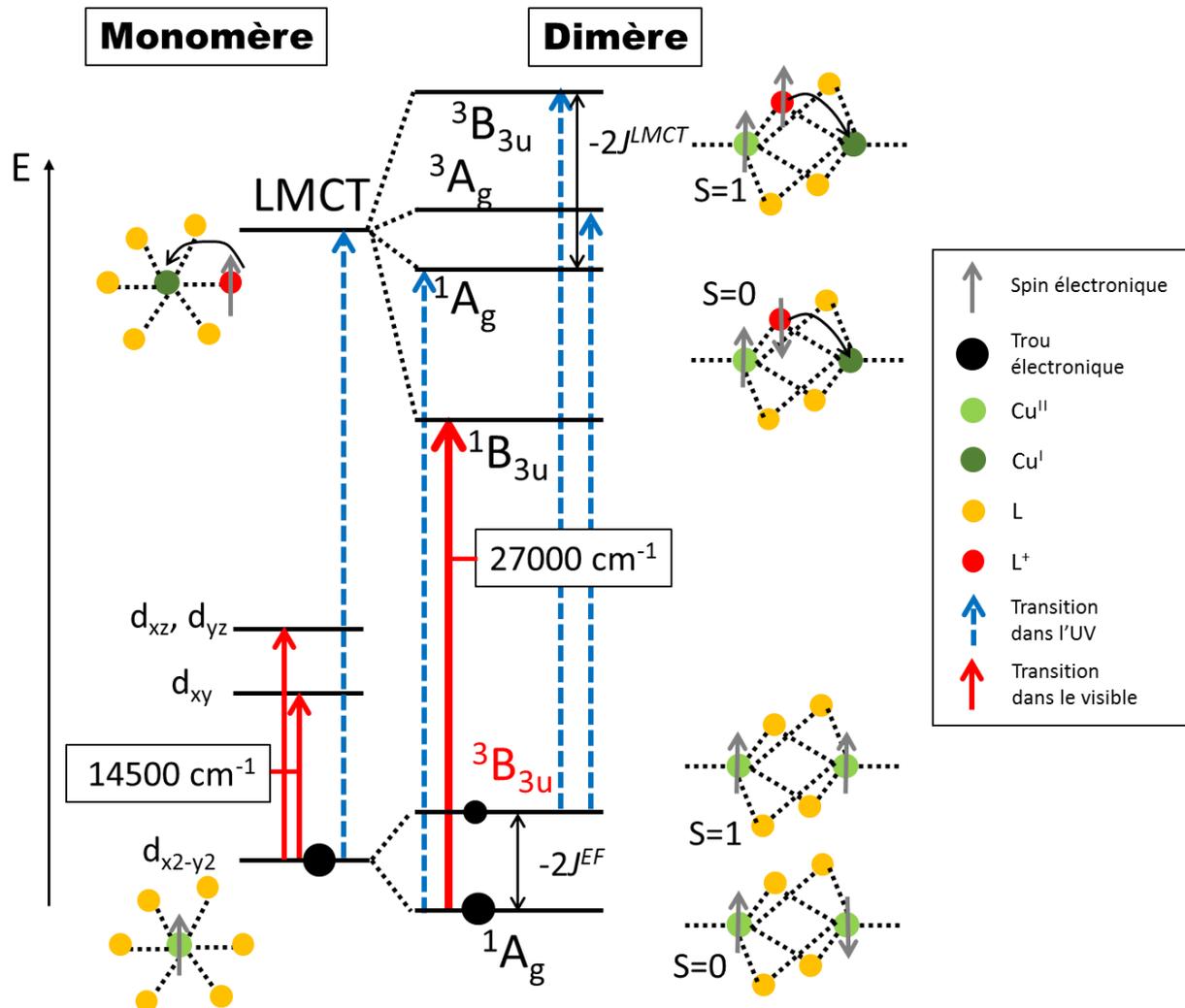


Figure V-8 : Diagramme simplifié des états électroniques de l'acétate de cuivre et du résinate de cuivre, représenté en termes de trou électronique. Les flèches rouges matérialisent les transitions optiques dans le domaine du visible ou de la limite visible-UV. Les complexes sont également représentés schématiquement pour indiquer la localisation et la configuration des spins électroniques (L = ligand acétate ou abiétate).

Dans le dimère, représenté schématiquement à droite de la Figure V-8, les carboxylates pontant – acétate et abiétate – sont matérialisés par des cercles jaunes. Nous prenons d'abord en compte deux configurations électroniques :

- la configuration fondamentale – $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L-Cu}^{\text{II}}$, notée EF –, dans laquelle chaque spin électronique, c'est-à-dire chaque trou électronique, est localisé sur un cuivre, avec L représentant un ou plusieurs ligand(s) pontant
- et la configuration de transfert de charge – $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}^+\text{-Cu}^{\text{I}}$, notée LMCT – dans laquelle un électron d'un ligand pontant est transféré sur un Cu voisin.

Il y a ainsi deux configurations LMCT dégénérées, c'est-à-dire qui ont la même énergie, correspondant aux clusters $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}^+\text{-Cu}^{\text{I}}$ et $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-L}^+\text{-Cu}^{\text{II}}$. Pour chaque configuration – EF et les deux LMCT – nous devons considérer les deux états de spin total $S = 0$ et 1 , résultat pour l'état fondamental du couplage du spin $S = \frac{1}{2}$ des deux Cu^{II} , et pour chaque LMCT du couplage entre le spin $S = \frac{1}{2}$ d'un Cu^{II} et le spin $S = \frac{1}{2}$ du trou électronique laissé sur le ligand pontant.

Il nous faut ainsi tenir compte de six états décrits par les termes spectroscopiques $^{2S+1}\Gamma$, avec Γ une représentation irréductible du groupe D_{2h} . Trois états sont pairs, c'est-à-dire symétriques par rapport au centre de symétrie – indiqué par l'indice g – et trois états sont impairs, c'est-à-dire antisymétriques – notés par l'indice u . Pour la configuration fondamentale EF, ce sont les 2 états 1A_g et $^3B_{3u}$, et pour les deux configurations LMCT, ce sont les 4 états $^1B_{3u}$, 1A_g , 3A_g et $^3B_{3u}$. A ce niveau d'approximation, les deux états d'EF d'une part et les quatre états des LMCT d'autre part sont dégénérés. Pour justifier le caractère antiferromagnétique de l'interaction entre les cuivres dans l'état EF, ainsi que la transition optique $b\text{LMCT}$ à basse énergie (Figure V-6 et Figure V-7), ces dégénérescences doivent être levées.

Dans leur modèle VBCL, Tuzek et Solomon tiennent compte de trois interactions de configuration pour expliquer le diagramme des niveaux d'énergie des dimères de Cu^{II} .

- 1) Une interaction de configuration entre les états EF et LMCT, de même spin et même symétrie, déplacent les états 1A_g et $^3B_{3u}$ de l'état EF vers des faibles énergies, et les deux états correspondants 1A_g et $^3B_{3u}$ des LMCT vers des énergies plus élevées. De manière simplifiée, ces états se repoussent. Toutefois, à ce niveau d'approximation, les deux états d'EF restent dégénérés, et les états LMCT sont dégénérés deux à deux. Par ordre d'énergie croissante, on a donc les paires d'états suivantes : (1A_g , $^3B_{3u}$) pour EF, suivie de (3A_g , $^1B_{3u}$) puis de (1A_g , $^3B_{3u}$) pour le LMCT. L'interaction antiferromagnétique au sein d'EF ne peut ainsi pas s'expliquer à ce stade. Les dégénérescences sont levées pour donner le diagramme final en considérant deux interactions supplémentaires du LMCT avec deux autres configurations de plus haute énergie.
- 2) Une interaction du LMCT avec une configuration de Transfert de Charge Métal-Métal – MMCT –, comprenant deux états 1A_g et $^1B_{3u}$, et dans laquelle l'électron célibataire d'un Cu est transféré à l'autre Cu, c'est-à-dire $\text{Cu}^{\text{III}}\text{-L-Cu}^{\text{I}}$.
- 3) Une interaction du LMCT avec une configuration de double transfert de charge – DCT – dans laquelle deux électrons des ligands pontant sont transférés aux deux Cu, c'est-à-dire $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-L}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}$, correspondant à un unique état 1A_g .

Les interactions de configuration 2) et 3) ont pour effet de faire éclater de manière antiferromagnétique les paires (3A_g , $^1B_{3u}$) et (1A_g , $^3B_{3u}$) du LMCT, repoussant à basse énergie les états 1A_g et $^1B_{3u}$, de spin $S = 0$, et à haute énergie les états 3A_g et $^3B_{3u}$, de spin $S = 1$. En raison de l'interaction de configuration 1), l'état 1A_g de la configuration fondamentale EF est également repoussé vers les basses énergies, donnant finalement le diagramme de la Figure V-8. Ainsi, deux propriétés caractéristiques de ces complexes à base de dimères de Cu^{II} s'expliquent bien :

- En ce qui concerne les propriétés optiques, la transition LMCT – dans l'UV – d'un complexe monomérique de Cu^{II} éclate en quatre transitions $b\text{LMCT}$ distinctes, dont la transition $^1A_g \rightarrow ^1B_{3u}$, permise de spin (car $\Delta S = 0$) et de symétrie (transition $g \rightarrow u$), est décalée vers les basses énergies. Ce décalage explique la présence de la bande vers 27000 cm^{-1} , représentée

par une flèche rouge sur la Figure V-8. Les autres *b*LMCT sont décalés vers les plus hautes énergies, et matérialisées sur la Figure V-8 par des flèches bleues discontinues. Toutefois, seule la transition ${}^3B_{3u} \rightarrow {}^3A_g$ est permise de symétrie et de spin, les autres n'étant que permises de spin.

- Du point de vue des propriétés magnétiques, les deux Cu^{II} sont couplés de manière antiferromagnétique dans l'état fondamental EF, avec un éclatement de $-2J^{EF}$. L'état fondamental 1A_g étant à spin $S = 0$, le complexe ne devrait normalement pas donner de spectre RPE. Néanmoins, l'énergie d'échange $-2J^{EF}$ est égale à -325 cm^{-1} , c'est-à-dire du même ordre que l'énergie thermique ambiante qui est d'environ 200 cm^{-1} . C'est cet état qui donne le spectre RPE. Les populations relatives des deux états 1A_g et ${}^3B_{3u}$ sont représentées par des cercles noirs sur la Figure V-8, leur taille étant proportionnelle à la population.

Les deux couplages antiferromagnétiques $-2J^{LMCT}$ et $-2J^{EF}$ sont directement reliés, puisque le second est une conséquence du premier [Solomon et al. 1994] :

$$-2J^{EF} = \lambda^2(-2J^{LMCT}) \quad [V-1]$$

où le coefficient $\lambda = \langle d|H|L \rangle / \Delta$ est une mesure de la covalence métal-ligand, avec Δ l'énergie d'ordre 0 entre l'orbitale HOMO du ligand et une orbitale d du métal, et $\langle d|H|L \rangle$ l'énergie d'interaction entre les orbitales du métal et du ligand.

Par ce mécanisme, l'interaction antiferromagnétique dans l'état excité LMCT est transférée à l'état fondamental. C'est le mécanisme de superéchange, dans lequel l'interaction d'échange entre les deux Cu^{II} est transmise par les ligands pontant. Ce mécanisme permet ainsi de comprendre que toute modification du *b*LMCT détectée en absorption optique devrait se traduire par un changement dans le magnétisme, et par conséquent d'un changement dans le spectre RPE.

V.B. Interaction entre les complexes de cuivre et l'huile

Il est reconnu depuis longtemps que la présence des complexes de cuivre a une influence sur le séchage, mais aussi sur le vieillissement des couches picturales [Ioakimoglou et al. 1999; Van Den Berg 2002; Van der Weerd 2002; Gunn et al. 2002]. Par exemple, l'analyse par FTIR et mesures de susceptibilité magnétique de mélanges synthétiques pigment/huile a montré que du cuivre est « extrait » lors des processus de séchage et de vieillissement [Gunn et al. 2002]. Nous verrons par la suite ce qu'implique ce terme.

V.B.1. Mélange liquide de l'acétate de cuivre avec l'huile de lin crue

Afin de différencier les effets de la dispersion du pigment dans l'huile de ceux du processus de séchage, le mélange Acétate de cuivre / Huile de lin crue (noté par la suite AcHL) a été analysé directement après sa préparation, alors qu'il était encore liquide (Figure V-9 et Figure V-10).

Le spectre RPE en bande X de ce mélange est très similaire à celui du pigment seul, dans le sens où il est composé seulement d'un signal de dimère, dont les raies apparaissent aux mêmes champs dans

les deux spectres (Figure V-10.A). Le mélange avec l'huile n'induit ainsi aucune modification du complexe de cuivre, puisqu'aucun changement n'est observé dans les paramètres de simulation RPE.

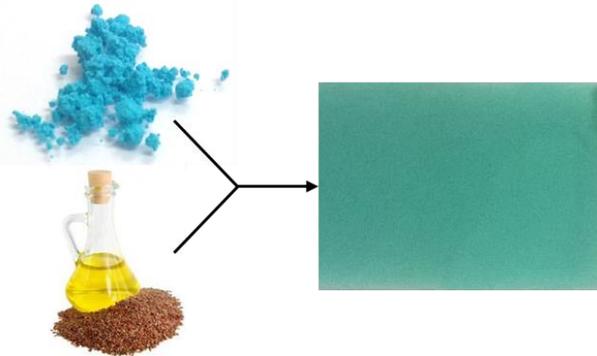


Figure V-9 : Mélange liquide d'AcHL immédiatement après préparation et étalement sur lame de verre.

En revanche, une différence apparaît au niveau des intensités des raies dans le spectre expérimental : si la raie à champ faible, correspondant à la fois à la contribution à $\theta = 0^\circ$ et $\theta \approx 65^\circ$ (voir Figure V-2.A pour les variations angulaires en bande X), et la raie parallèle à 600 mT n'ont pas changé au cours du mélange avec l'huile, l'intensité de la raie perpendiculaire à 480 mT, elle, a très nettement diminué. On déduit de cette diminution l'établissement d'une orientation préférentielle des axes $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ du complexe parallèlement au champ magnétique B_0 . Cela a pour effet de diminuer le nombre de complexes dont l'orientation est perpendiculaire à B_0 . Cet effet d'orientation partielle étant très compliqué à simuler, nous avons fait le choix de ne pas la considérer dans la simulation. Nous verrons par la suite que cet effet n'existe pas dans les films secs, car les complexes sont figés, empêchant ainsi leur orientation sous l'effet du champ magnétique.

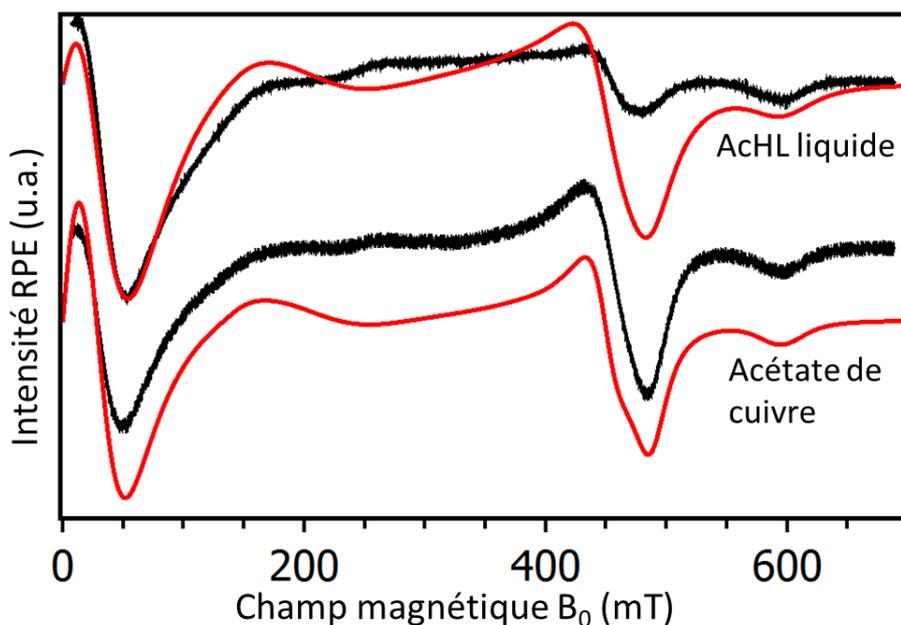


Figure V-10 : Comparaison des spectres RPE en bande X (9,39 GHz) de l'acétate de cuivre (noté Ac) et du mélange liquide acétate de cuivre / huile de lin (noté AcHL). Les spectres expérimentaux sont en noir et les simulations en rouge.

V.B.2. Effet du séchage sur les films pigment/huile

Spectroscopie RPE

Un examen rapide des spectres RPE en bandes X et Q met en évidence d'importants changements lorsque les mélanges Acétate/Huile sont séchés pendant 14 mois (Figure V-11 à Figure V-13). Le faible rapport signal sur bruit des spectres RPE provient de la très faible masse de film séché introduite dans la cavité RPE. Ces échantillons, calibrés pour que leur évolution puisse être suivie en détail, ont une faible épaisseur, afin que leur spectre optique puisse être simultanément étudié en transmission, et un faible diamètre correspondant à la zone illuminée par la diode électroluminescente (voir partie V.C du présent chapitre).

En prenant le cas des mélanges AchL et AchLC (Figure V-11) et en comparant avec le pigment seul (Figure V-2.B), le point marquant de l'effet du séchage est l'apparition d'un signal de complexe monomérique de Cu^{II} . Les paramètres de simulation de ce monomère sont détaillés dans l'Annexe 6. La formation d'un monomère de carboxylate de Cu^{II} au cours du séchage est de ce fait parfaitement démontrée.

Le séchage conduit ainsi à la destruction d'une fraction des dimères d'acétate de cuivre (II), probablement par échange de ligands acétate avec les acides gras de l'huile. Il s'agit en réalité du même phénomène que celui ayant lieu lors de la préparation du résinate de cuivre, ce qui explique la présence d'un signal de complexe de Cu^{II} monomérique dans le spectre du résinate de cuivre seul (Figure V-3.B). Cette hypothèse avait déjà été avancée par Gunn, qui avait étudié les mêmes systèmes pigment-huile de lin par spectroscopie FTIR et susceptibilité magnétique [Gunn et al. 2002].

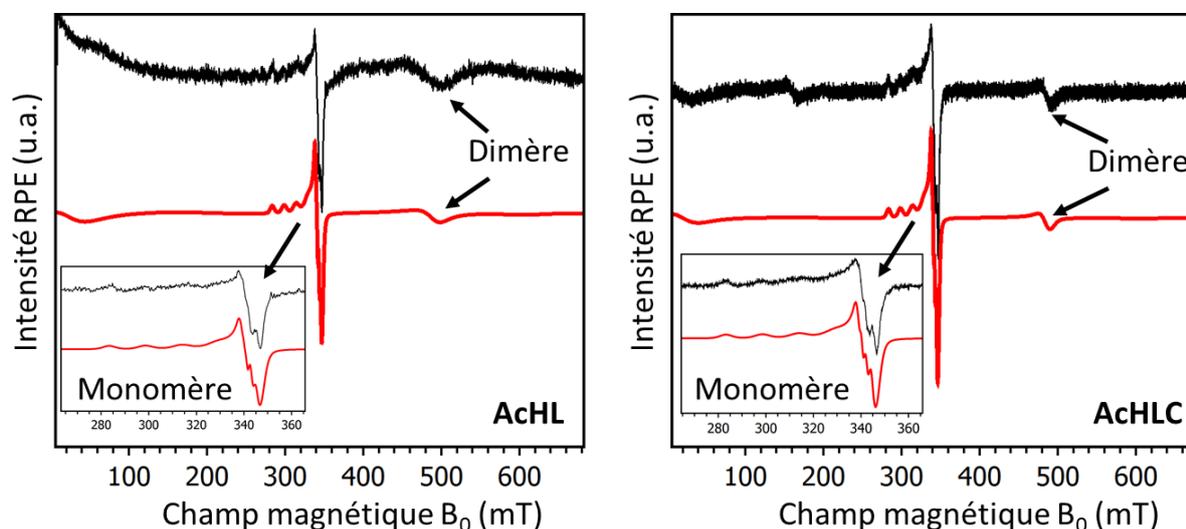


Figure V-11 : Spectres RPE en bande X des mélanges séchés AchL (à gauche, $\nu = 9,85$ GHz) et AchLC (à droite, $\nu = 9,83$ GHz). Les spectres expérimentaux sont en noir, les simulations en rouge. Les encarts correspondent à l'agrandissement du signal du monomère.

Les spectres RPE en bande Q des mélanges AchL et AchLC (Figure V-12) présentent également clairement cette apparition de signal de Cu^{II} monomérique parmi les raies des complexes $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ sous l'effet du séchage. On remarque d'autre part sur la Figure V-12 un signal très large et intense à champ inférieur à 700 mT : il s'agit très probablement d'un signal de résonance ferromagnétique (RFM) qui pourrait être causé par la présence de quelques microparticules ferromagnétiques – sans doute des

oxydes de fer – dans les huiles servant à préparer les échantillons. Le fait que ce signal de RFM éclipe la transition $\Delta m_s = 2$ vers 500 mT ne porte pas à conséquence pour la simulation et l'interprétation des spectres en bande Q, qui confirment que les paramètres du dimère restent inchangés sous l'effet du séchage.

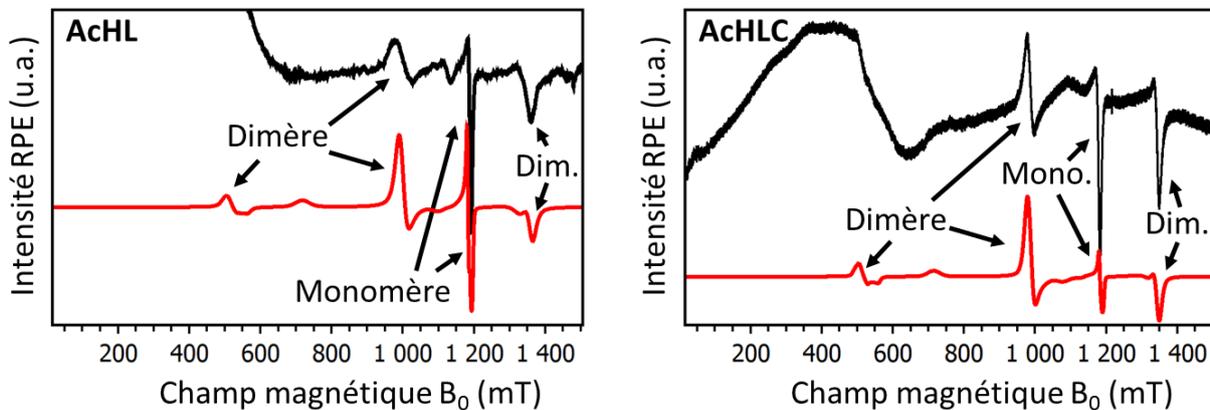


Figure V-12 : Spectres RPE en bande Q des mélanges séchés AcHL (à gauche, $\nu = 34,23$ GHz) et AcHLC (à droite, $\nu = 34,14$ GHz). Les spectres expérimentaux sont en noir, les simulations en rouge.

En revanche, les proportions de monomères et de dimères, estimées par le calcul de la double intégrale des signaux simulés du monomère et du dimère, varient entre les deux mélanges. En effet, en fixant à 100 % la quantité totale d'espèces contenant du Cu^{II} et détectables par RPE, on évalue à 41 % la quantité de monomère dans AcHLC, contre 14 % dans AcHL.

On en déduit alors une plus grande stabilité des dimères d'acétate de cuivre dans l'huile de lin crue HL que dans l'huile de lin cuite HLC, puisqu'une quantité moindre de dimères s'est détruite sous l'effet du séchage dans le mélange avec HL.

Nous remarquerons que les résultats des analyses par spectroscopies FTIR et XAS présentés au chapitre précédent (voir Chapitre IV) ne font pas état d'une différence entre les deux types d'huile : cela est dû à la plus faible résolution de ces techniques analytiques par rapport à la spectroscopie RPE (voir paragraphe II.C.2.7).

La simulation permet de démontrer que la largeur des raies RPE des dimères est plus faible pour ResHLC (5 mT, Figure V-13) que pour AcHLC (10 mT), ce qui implique que la distance entre dimères dans les mélanges pigment/huile reste plus élevée dans ResHLC que dans AcHLC, comme c'était le cas pour les pigments Res et Ac seuls.

Comme dans le cas des mélanges d'acétate de cuivre avec l'huile, les proportions de monomères et de dimères du résinate de cuivre ont été estimées grâce à la simulation des spectres et la double intégration des spectres simulés : en fixant à 100 % la quantité totale d'espèces contenant du Cu^{II} , on obtient un pourcentage de monomères de 31 %. Cette valeur est inférieure aux 41 % mesurés pour AcHLC ; les dimères de résinate de cuivre sont ainsi légèrement plus stables dans l'huile de lin cuite que ceux de l'acétate de cuivre, et ont de ce fait moins tendance à se transformer en monomères.

La simulation des spectres des monomères prouve que le même monomère – que nous nommerons monomère (H), pour « carboxylate de l'huile » – est formé lors du séchage du résinate et de l'acétate

de cuivre dans l'huile de lin. Cela confirme bien que ces monomères proviennent de la destruction partielle des dimères sous l'effet de l'échange des ligands acétates et abiétates pontant par des ligands carboxylate de l'huile.

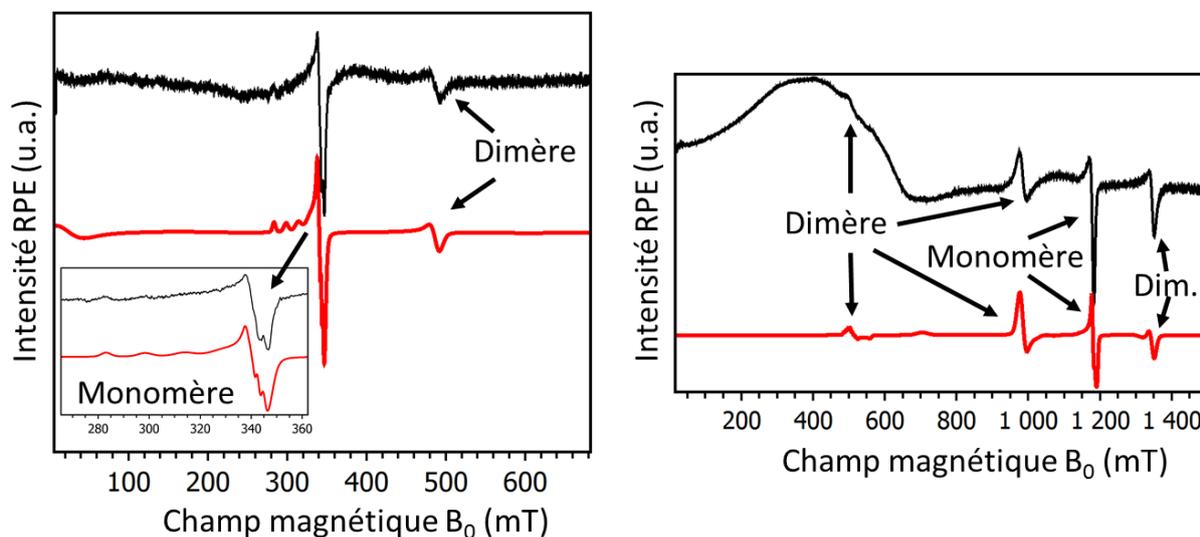


Figure V-13 : Spectres RPE du mélange ResHLC en bande X (à gauche, $\nu = 9,84$ GHz) et en bande Q (à droite, $\nu = 34,14$ GHz). Les spectres expérimentaux sont en noir, les simulations en rouge. L'encart correspond à l'agrandissement du signal du monomère.

Dans le cas du résinate de cuivre seul (Figure V-3.B), la simulation indique que le spectre est la superposition de deux monomères, appelés monomères (H) et (Ab) (pour « ligand abiétate ») (voir Tableau A-5 en Annexe 6). En revanche, sur le spectre du mélange ResHLC séché, seul le signal du monomère (H) est présent. Cela signifie que le monomère (Ab) a réagi avec l'huile pour se transformer en monomère (H). Par conséquent, le monomère (Ab) correspond vraisemblablement à un complexe possédant des ligands abiétate, ce monomère se formant lors de la préparation du résinate de cuivre. Les ligands abiétate sont ensuite complètement échangés par les ligands carboxylate majoritaires de l'huile lors du mélange suivi du séchage, conduisant ainsi exclusivement au monomère (H).

Spectroscopie d'absorption UV-Visible

Le séchage a également pour effet de modifier les propriétés optiques des complexes de cuivre. Les analyses de colorimétrie effectuées sur les films séchés mettent en évidence un décalage vers le rouge de la composante a^* (composante vert/rouge), ainsi qu'un décalage vers le jaune de la composante b^* (composante bleu/jaune) (Figure V-14). Visuellement, il en résulte que les films séchés sont d'un vert plus clair que les pigments seuls (voir Figure IV-2 pour les photographies des pigments seuls).

Nous examinons ici l'effet du séchage sur les spectres d'absorption UV-Visible. Les huiles HL et HLC absorbant la lumière au-delà de 26000 cm^{-1} (voir Figure V-23, plus loin dans ce chapitre), nous avons soustrait leur spectre des spectres expérimentaux, de façon à ne faire ressortir que les signaux relevant des complexes de cuivre.

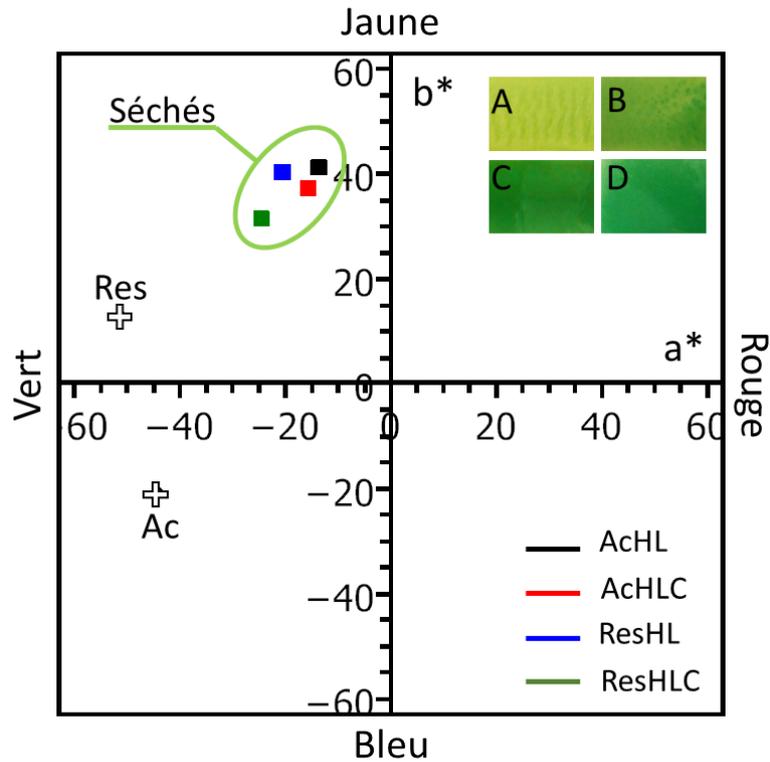


Figure V-14 : Coordonnées colorimétriques a^* et b^* des films séchés (représentés par les carrés, en noir AcHL, en rouge AcHLC, en bleu ResHL et en vert ResHLC) et des pigments seuls (Ac et Res, représentés par les croix). Les images A à D correspondent aux photographies des échantillons séchés : A) AcHL, B) AcHLC, C) ResHL, D) ResHLC.

Les spectres d'absorption des films sont reportés sur la Figure V-15 pour AcHL et AcHLC et sur la Figure V-16 pour ResHL et ResHLC. Ces spectres sont à comparer aux spectres de pseudo-absorbance de la Figure V-6. Dans tous les cas, une baisse de l'intensité de la bande d-d vers 14500 cm^{-1} par rapport aux transferts de charge $b\text{LMCT}$ est observée. On se souvient que les deux bandes sont d'intensité équivalente dans les spectres des pigments seuls (Figure V-6). Ce résultat est contre-intuitif, dans la mesure où l'on pourrait penser que la rupture d'une fraction des dimères – pour former les monomères – devrait conduire à la diminution de la bande $b\text{LMCT}$ vers 27000 cm^{-1} des dimères, qui se déplacerait plus loin dans l'UV pour les monomères. C'est en réalité l'inverse qui a lieu, avec une baisse de l'intensité de la bande d-d par rapport à la bande $b\text{LMCT}$.

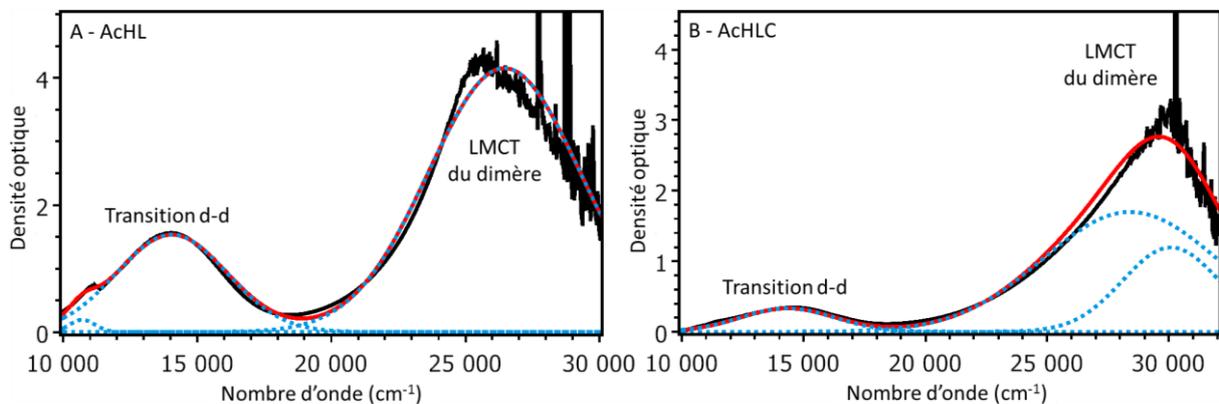


Figure V-15 : Spectres d'absorption UV-Visible des mélanges AcHL (A) et AcHLC (B). Les spectres expérimentaux sont en noir, les simulations des bandes sont en pointillés bleus et les simulations totales en rouge.

Nous pouvons proposer l'explication suivante, basée sur la présence d'un centre de symétrie dans les dimères, en raison de leur symétrie D_{2h} . Dans ce cas, l'interaction entre les orbitales d des deux Cu^{II} du dimère conduit à des combinaisons linéaires paires (g) et impaires (u). Comme nous l'avons rappelé plus haut, la règle de sélection pour les transitions optiques imposant un changement de parité $g \leftrightarrow u$, les transitions d-d sont permises dans les dimères par la règle de Laporte. Ces transitions deviennent interdites de symétrie – en réalité moins permises – si les dimères se décomposent partiellement en monomères, puisque les transitions se font alors uniquement entre orbitales d, qui sont paires. Elles sont toutefois partiellement autorisées grâce au couplage vibronique et/ou à un abaissement statique de la symétrie du complexe qui entraîne un mélange des orbitales d avec des orbitales p.

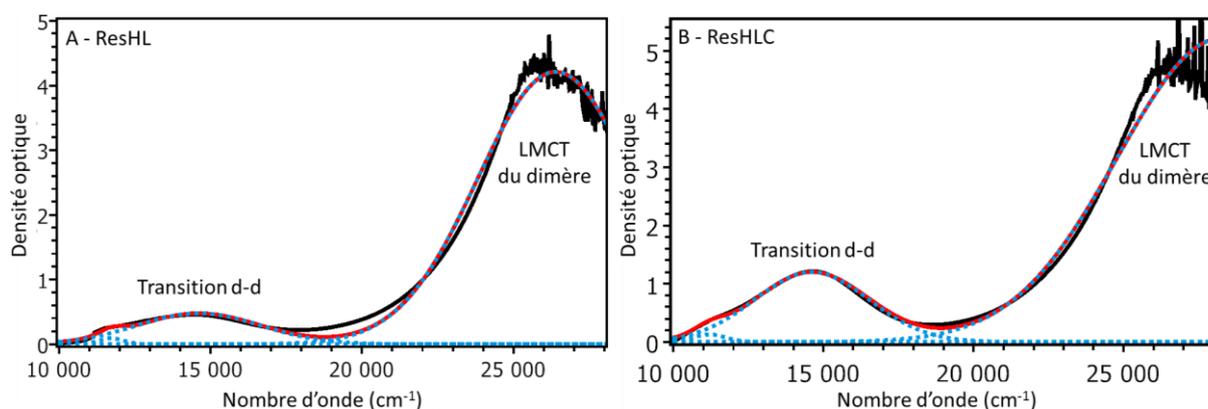


Figure V-16 : Spectres d'absorption UV-Visible des mélanges ResHL (A) et ResHLC (B). Les spectres expérimentaux sont en noir, les simulations des bandes sont en pointillés bleus et les simulations totales en rouge.

Cette baisse d'intensité de la bande d-d est tout à fait en accord avec les résultats obtenus en colorimétrie, puisqu'elle signifie que les films séchés absorbent moins dans le rouge que les pigments seuls : cela explique le décalage de la composante a^* vers les teintes rouges.

En appui de cette hypothèse, il est à noter que les bandes d-d les plus intenses se rencontrent pour les mélanges qui résistent le mieux à la formation de monomères – mesurée par le pourcentage de monomères en RPE. Ainsi, le rapport des intensités de la bande d-d par rapport au bLMCT est de 0,4 pour AchL, qui contient ~ 14 % de monomères, 0,3 pour ResHLC qui contient ~ 31 % de monomères, et 0,1 pour AchLC, qui contient ~ 41 % de monomères. Ces résultats montrent bien que les transitions d-d des dimères sont plus intenses que celles des monomères.

En résumé, le séchage des mélanges pigment/huile mène à la formation de complexes monomériques de Cu^{II} pour les deux pigments étudiés – acétate et résinate de cuivre. Cela est démontré par l'apparition d'un nouveau signal en RPE et explique la baisse relative d'intensité de la bande d-d en absorption UV-Visible. Nous expliquons cette baisse d'intensité par la perte du centre d'inversion des dimères résultant de la formation des monomères. Les résultats obtenus dans cette partie sont résumés dans le Tableau V-3.

	Acétate de cuivre + huile	Résinate de cuivre + huile	Technique analytique utilisée
Dimères	<ul style="list-style-type: none"> - Structure des dimères non modifiée par le mélange avec l'huile - Même dimère avec HL et HLC - Distance entre dimères toujours plus grande pour Res que pour Ac - Dimères plus stables dans HL que dans HLC - Dimères de Res plus stables que ceux d'Ac 		RPE UV-Visible
Monomères	Baisse d'intensité de la bande des transitions d-d → Formation de monomères		UV-Visible
	Complexe de Cu ^{II} avec ligands carboxylates de l'huile		RPE

Tableau V-3 : Bilan des résultats obtenus par RPE et absorption UV-Visible pour les systèmes pigment/huile séchés.

V.C. Evolution des complexes de cuivre sous l'effet de la lumière

Nous avons mis en évidence dans le Chapitre IV que le brunissement entraîne des modifications au niveau du complexe de cuivre. Afin de caractériser plus précisément ces changements, nous avons étudié l'évolution, sous l'effet de la lumière, des complexes de cuivre dans les films séchés pigment/huile. Ce « vieillissement optique » a été induit à l'aide d'une diode électroluminescente émettant à une longueur d'onde comprise entre 410 et 420 nm.

Ce choix, outre qu'il permet une expérience simple à mettre en place, a été inspiré par les observations que nous avons faites dans le Chapitre III à propos de la différence d'altération entre deux prélèvements réalisés sur une œuvre historique, l'un dans une zone exposée à la lumière du jour – dont le vert des couches est plus sombre –, et l'autre dans une zone protégée par le cadre du tableau – dont les couches ont gardé une belle teinte verte. La lumière aurait de ce fait une influence majeure sur le phénomène de brunissement.

La longueur d'onde d'excitation choisie – 410 nm, environ 24000 cm^{-1} – a été sélectionnée pour sa position dans le proche UV, très près de la limite avec le visible. Ce choix est motivé premièrement par sa correspondance avec une partie du spectre solaire : une œuvre historique exposée à une lumière naturelle reçoit également des photons dans cette gamme d'énergie. D'autre part, il s'agit, comme il a été montré dans la partie V.B, de la région du spectre dans laquelle sont situées la bande *b*LMCT du dimère et le début de la bande d'absorption optique de l'huile.

Afin de suivre l'évolution des films d'AcHLC et ResHLC par spectroscopies RPE et d'absorption UV-Visible, des mesures ont été réalisées toutes les deux heures, pendant 16h, sur les mêmes échantillons. Par conséquent, et comme nous l'avons évoqué précédemment, cette procédure impose une contrainte sur la taille et l'épaisseur des échantillons étudiés par ces deux techniques : le diamètre du faisceau de la diode étant de petite taille, la zone illuminée l'est également – le diamètre des taches brunes est d'environ 4 mm. Seule cette fraction est prélevée pour être analysée par RPE. De plus, les films ont une faible épaisseur, d'environ 0,3 mm, de manière à ce qu'ils soient suffisamment transparents pour être analysés par transmission optique. Ainsi la faible quantité de complexes de cuivre introduite dans la cavité RPE est la cause du faible rapport signal-sur-bruit observé sur les spectres. Les conditions expérimentales sont décrites en Annexe 6.

Des photographies des échantillons ont été prises avant chaque analyse spectroscopique, afin de corréliser les modifications observées sur les spectres avec le changement chromatique. L'expérience d'illumination a été réalisée après 14 mois de séchage des films.

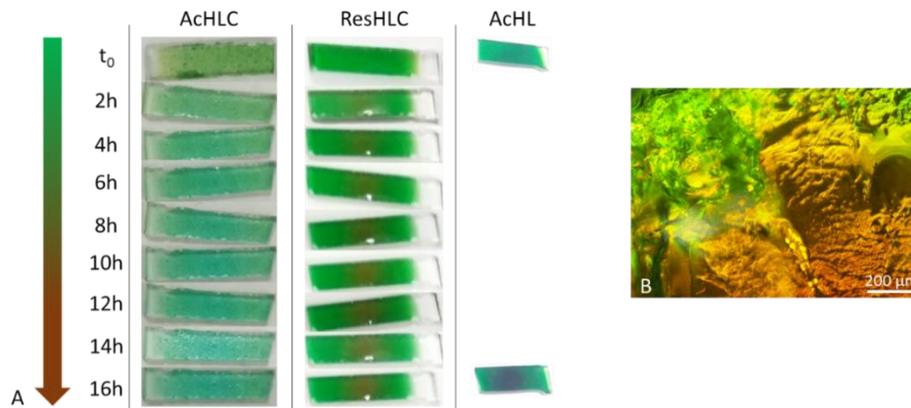


Figure V-17 : A) Evolution de l'aspect des films de mélanges pigment-huile de lin cuite au cours de 16h d'illumination à 410 nm par une LED. A gauche AchLC ; au centre ResHLC, à droite AcHL. B) Image au microscope optique de l'échantillon ResHLC après 16h d'illumination à la diode.

Il est très clair, d'après l'aspect des échantillons sur la Figure V-17, que l'illumination a un effet brunissant sur le mélange ResHLC – la tache brune est visible au centre de l'échantillon. En revanche, elle n'induit qu'un changement de la nuance de vert sur AchLC : l'échantillon passe en effet d'une teinte vert-jaune à une teinte plutôt vert-bleu, comme le confirment les mesures de colorimétrie (voir Chapitre IV). Afin de tester l'influence de la nature de l'huile – huile de lin crue *versus* huile de lin cuite –, le mélange AchL a été soumis au même traitement, dans les mêmes conditions. On voit sur la Figure V-17 ainsi que sur l'analyse colorimétrique (Figure IV-4) que l'illumination prolongée du mélange AchL cause effectivement un brunissement prononcé de l'échantillon.

V.C.1. Le mélange ResHLC

Un spectre RPE en bande X a été enregistré toutes les deux heures. La Figure V-18 présente les spectres expérimentaux et simulés du mélange ResHLC avant illumination (à gauche, à t_0) et après 16h d'illumination (à droite).

Trois points sont à noter :

- Les paramètres RPE – g , D , A , ΔB – obtenus par simulation du dimère de résinate de cuivre seul restent inchangés dans le cas du mélange ResHLC soumis à une illumination prolongée.
- La quantité de dimères dans le mélange ResHLC diminue sous l'effet de l'illumination, puisqu'elle évolue de 69 % à 36 %, alors que la quantité de monomères passe de 31 % à 46 %. La quantité totale de cuivre (II) paramagnétique diminue d'environ 18 %. Ces proportions sont résumées pour tous les échantillons dans le Tableau V-4 et la Figure V-27.A (plus loin dans ce chapitre). Il faut noter que la barre d'erreur de ces valeurs est importante (voir Figure V-27).
- Un seul type de monomère est discernable par simulation avant illumination, alors que le spectre RPE de l'échantillon illuminé nécessite de superposer au moins deux types de monomères (voir les encarts de la Figure V-18). Les paramètres de simulation sont donnés

dans le Tableau A-5 de l'Annexe 6. L'un des monomères – monomère (H) –, de symétrie non axiale, est celui déjà présent à t_0 . L'autre monomère – monomère (V) –, de symétrie axiale, s'est formé au cours de l'illumination ; cela confirme les observations faites en FTIR à propos de la formation d'un nouveau complexe de cuivre monodentate au cours du photovieillissement du mélange ResHLC, et les résultats des analyses XAS qui ont montré que différents complexes de cuivre sont présents dans les mélanges vieillis, entraînant la distribution de certains signaux (voir Chapitre IV). Le spectre RPE de la superposition de ces deux monomères (H) et (V) étant quelque peu difficile à simuler, il est fort possible qu'un monomère supplémentaire soit également présent en faible quantité.

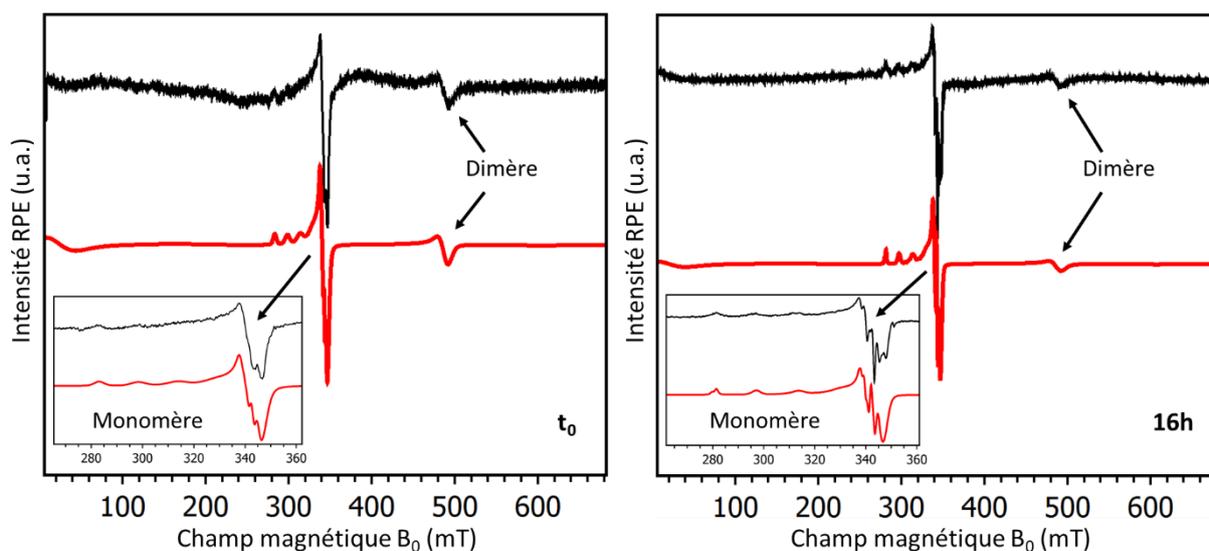


Figure V-18 : Spectres RPE en bande X (9,81 GHz) du mélange ResHLC à t_0 (à gauche) et après 16h d'illumination à 410 nm (à droite). Les spectres expérimentaux sont en noir, les simulations en rouge. Les encarts représentent l'agrandissement du signal des monomères expérimentaux et simulés.

Parallèlement, le suivi de l'évolution du film ResHLC par absorption UV-Visible au cours de l'illumination met en évidence trois phénomènes (Figure V-19) :

- Une baisse d'intensité et un léger décalage à haute énergie de la bande d-d.
- Un « aplatissement » de la bande $bLMCT$, qui se traduit par une baisse d'intensité de la partie haute énergie – au-delà de 25000 cm^{-1} – et une augmentation de l'intensité de la partie basse énergie – entre 18000 et 22000 cm^{-1} . Il faut noter que la contribution de l'huile est également importante dans cette région du spectre (voir Figure V-23, plus loin dans ce chapitre).
- L'existence de deux points isobestiques vers 17000 et 23000 cm^{-1} , marqués par des cercles sur la Figure V-19. Le point isobestique à 23000 cm^{-1} n'apparaît en réalité qu'après 2h d'illumination, les deux premières heures correspondant à une modification de la bande d'absorption de l'huile (voir Figure V-23).

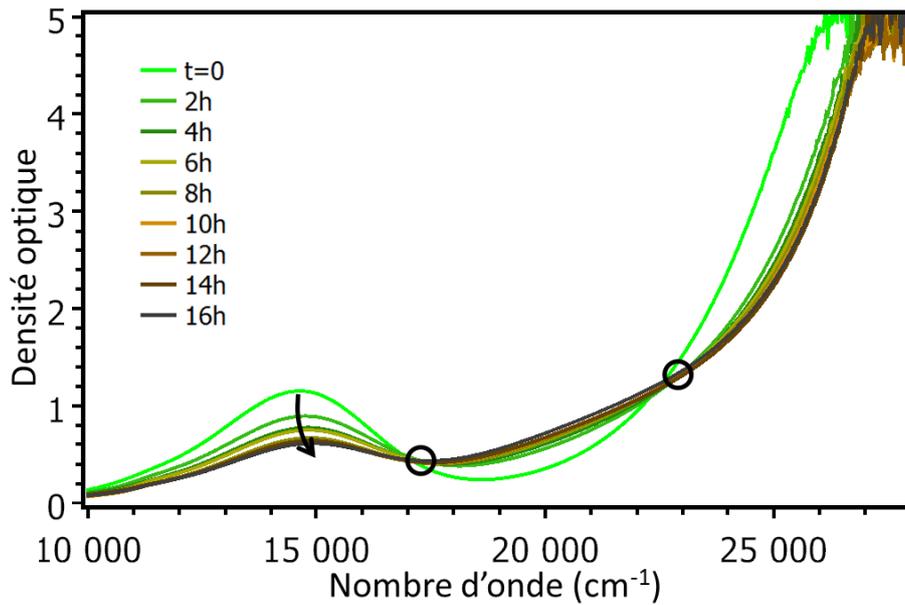


Figure V-19 : Evolution des spectres d'absorption UV-Visible du mélange ResHLC au cours de l'illumination. Les points isobestiques sont marqués par des cercles noirs. La contribution de l'huile seule n'a pas été soustraite sur ces spectres.

La présence de ces deux points isobestiques permet de démontrer qu'une nouvelle bande d'absorption apparaît au cours de l'illumination, entre la bande d-d vers 14500 cm^{-1} et la bande bLMCT à 27000 cm^{-1} . La déconvolution des spectres d'absorption à t_0 et à 16h (en rouge sur la Figure V-20) par une somme de gaussiennes (en pointillés bleus sur la Figure V-20) montre que cette nouvelle bande se situe vers 21500 cm^{-1} . C'est elle qui est responsable du brunissement.

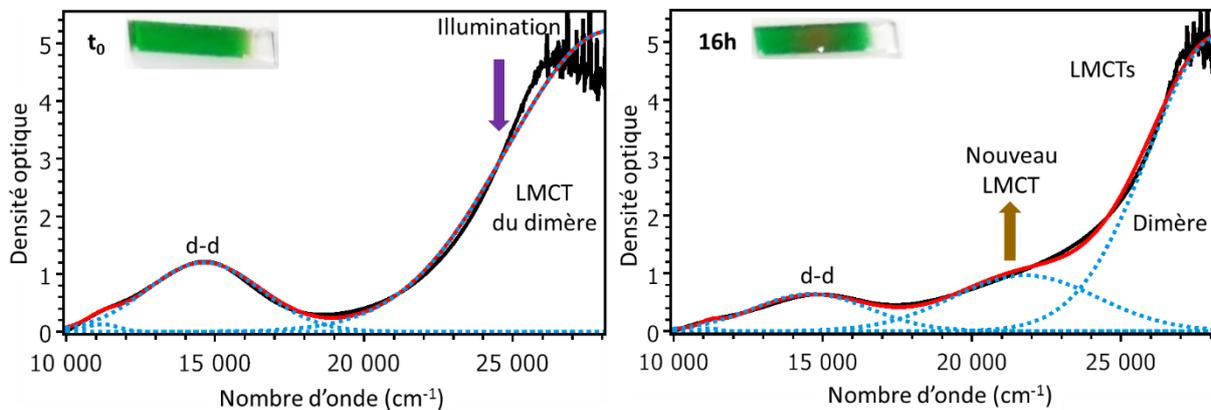


Figure V-20 : Spectres d'absorption UV-Visible du mélange ResHLC à t_0 (à gauche) et après 16h d'illumination à 410 nm (à droite). Les spectres expérimentaux sont en noir, les déconvolutions des bandes individuelles en pointillés bleus et la déconvolution totale du spectre en rouge. La flèche violette marque l'énergie lumineuse à laquelle est exposé l'échantillon durant l'illumination. La flèche brune indique l'apparition de la bande à 21500 cm^{-1} . La contribution de l'huile HLC (voir Figure V-23) a été soustraite du spectre expérimental afin de mieux mettre en évidence l'évolution du bLMCT.

La baisse d'intensité de la bande d-d est en accord avec l'augmentation du nombre de monomères mesurée en RPE. Nous rappelons que les transitions d-d sont moins intenses dans les monomères que dans les dimères. Le décalage de cette bande d-d vers des plus hautes énergies – de 14500 à 15000 cm^{-1} environ – implique que la force du champ de ligand est légèrement plus élevée dans les monomères que dans les dimères.

V.C.2. Le mélange AcHLC

La forte similitude entre les spectres RPE en bande X du mélange AcHLC avant et après illumination montre également que le complexe d'acétate de cuivre ne subit pas de modifications au cours de l'illumination (Figure V-21). En effet, les paramètres de simulation des spectres RPE des dimères et des monomères sont identiques avant et après illumination (voir Annexe 6, Tableau A-5). De même, aux erreurs de mesure près, la quantité de dimères augmente sous l'effet de la lumière (voir Tableau V-4 et Figure V-27), ce qui atteste de la résistance à la lumière des dimères dans le mélange AcHLC. Le pourcentage de monomères diminue légèrement (Figure V-27.A) – là encore, aux erreurs de mesure près.

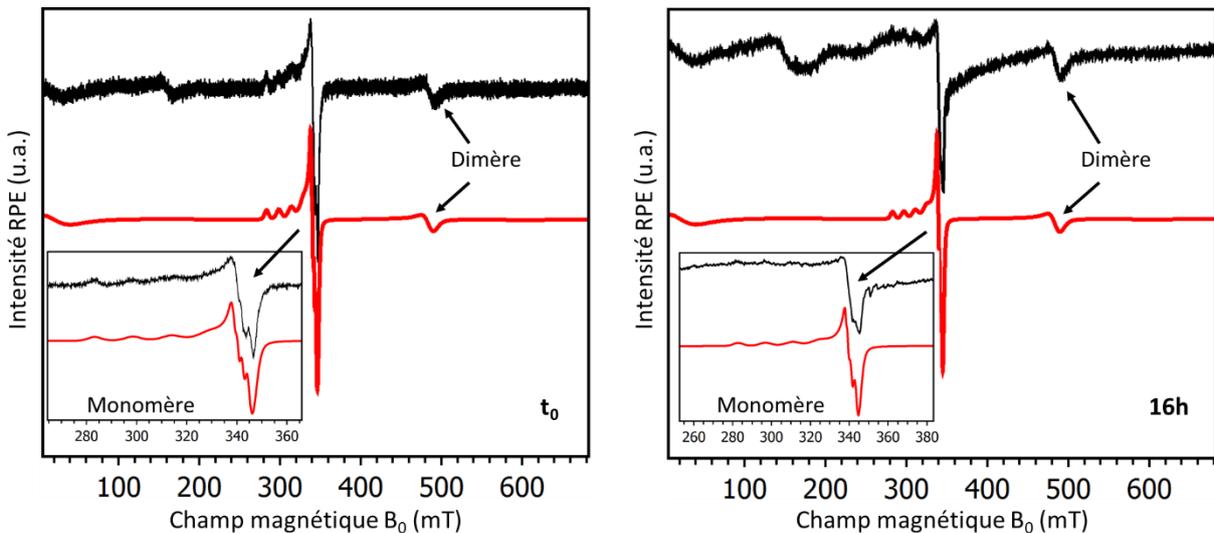


Figure V-21 : Spectres RPE en bande X (9,839 GHz) du mélange AcHLC à t_0 (à gauche) et après 16h d'illumination à 410 (à droite). Les spectres expérimentaux sont en noir, les simulations en rouge. Les encarts représentent l'agrandissement du signal de monomère.

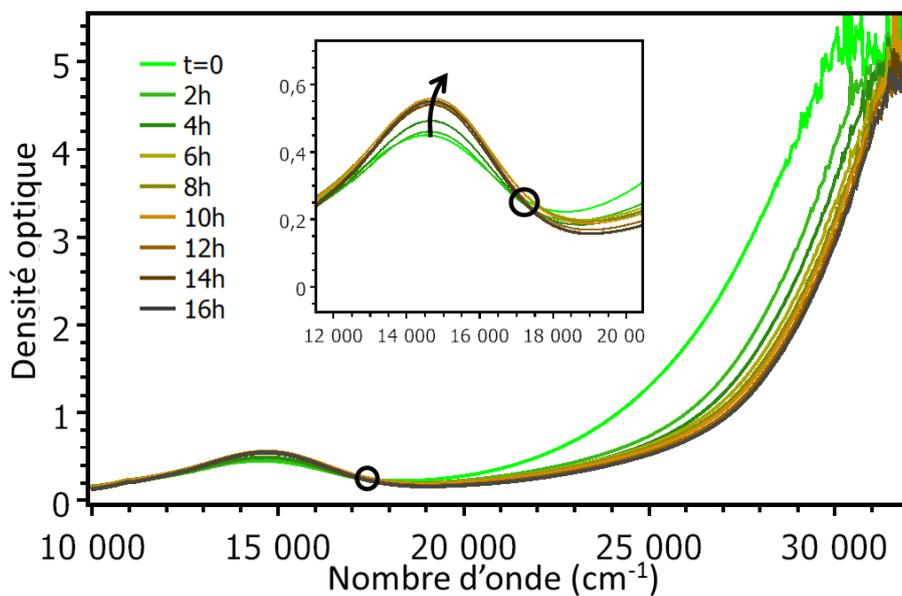


Figure V-22 : Spectres d'absorption UV-Visible du mélange AcHLC au cours de l'illumination à 410 nm. L'encart représente l'agrandissement de la bande des transitions d-d et du point isobestique (cercle noir). La contribution de l'huile seule n'a pas été soustraite sur ces spectres.

Cette photostabilité, observée en RPE, des complexes d'acétate de cuivre lorsqu'ils sont mélangés à de l'huile de lin crue est confirmée par l'absence de brunissement de l'échantillon (Figure V-17). Le suivi de l'évolution des spectres d'absorption UV-Visible des films AcHLC (Figure V-22) permet de mettre en évidence deux différences avec les films de ResHLC (Figure V-19) :

- L'intensité de la bande d-d augmente très légèrement, ce qui est en accord avec la légère augmentation d'intensité du spectre RPE des dimères (Figure V-27.A). La présence d'un point isobestique vers 17500 cm^{-1} est relevée sur la Figure V-22.
- Contrairement au mélange ResHLC, aucun autre point isobestique n'est détecté vers 22500 cm^{-1} , en revanche une baisse continue de l'absorption au-delà de 20000 cm^{-1} est remarquée. Ceci démontre l'absence dans AcHLC de la nouvelle bande vers 21500 cm^{-1} responsable du brunissement du mélange ResHLC. La diminution de l'absorption aux énergies supérieures à 20000 cm^{-1} est la cause du changement de couleur observé sur l'échantillon AcHLC, qui passe au cours de l'illumination du vert à une teinte vert-bleu (Figure V-17).

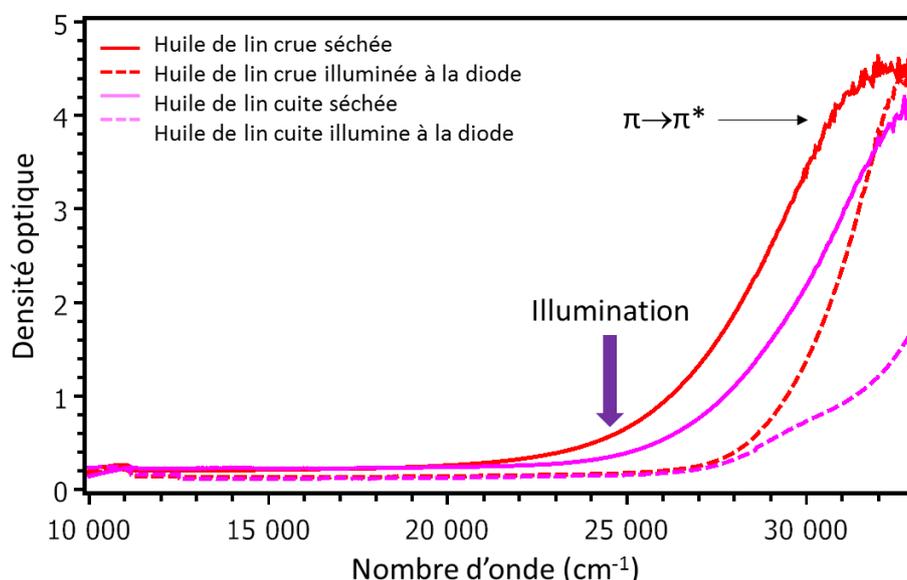


Figure V-23 : Effet de l'illumination à 410 nm pendant 16h sur les spectres d'absorption UV-Visible de l'huile de lin crue (en rouge) et cuite (en rose). Les spectres avant illumination sont en traits pleins ; ceux après illumination sont en tirets.

Cette baisse de l'absorption optique à haute énergie peut être attribuée à l'évolution de l'huile sous l'effet de l'illumination. En effet, le spectre d'absorption UV-Visible de l'huile de lin est caractérisé par la présence d'une bande à 280 nm (35700 cm^{-1}) due aux transitions $\pi\rightarrow\pi^*$ de molécules possédant des doubles liaisons C=C conjuguées, ainsi qu'une bande intense à 235 nm (42500 cm^{-1}) attribuée aux peroxydes insaturés constituant les huiles [Ioakimoglou et al. 1999]. De ces bandes d'absorption, seule une partie de celle vers 35700 cm^{-1} contribue alors aux spectres d'absorption de nos films. Les spectres d'absorption UV-Visible des huiles de lin, crue et cuite – notées respectivement HL et HLC –, ainsi que l'effet d'une illumination à 410 nm pendant 16h sont présentés à la Figure V-23. Dans le cas des deux huiles, l'intensité des bandes $\pi\rightarrow\pi^*$ diminue, avec un effet plus prononcé pour HLC que pour HL. Ainsi, les changements observés dans la partie à haute énergie du spectre d'absorption optique du mélange AcHLC peuvent être dominés par la modification du spectre de l'huile HLC.

L'acétate de cuivre apparaît de ce fait nettement plus résistant que le résinate de cuivre dans l'huile de lin cuite, comme cela a déjà été observé en XAS au Chapitre IV. Cela est confirmé par la simulation

du spectre optique d'AcHLC avant et après illumination. Grâce à cette simulation, l'absence d'une nouvelle bande vers 21500 cm^{-1} responsable du brunissement est indéniable (comparer les Figure V-20 et Figure V-24). Toutefois, la partie haute énergie du spectre est à considérer avec prudence, car elle est probablement dominée par une prise en compte imparfaite de la contribution de l'huile. En effet, les bandes d-d et bLMCT sont plus faibles d'intensité dans AcHLC que dans ResHLC, en raison de la quantité plus importante de complexes monomériques de Cu^{II} produits lors du séchage du mélange AcHLC. Le spectre des dimères est de ce fait plus sensible à la contribution de l'huile.

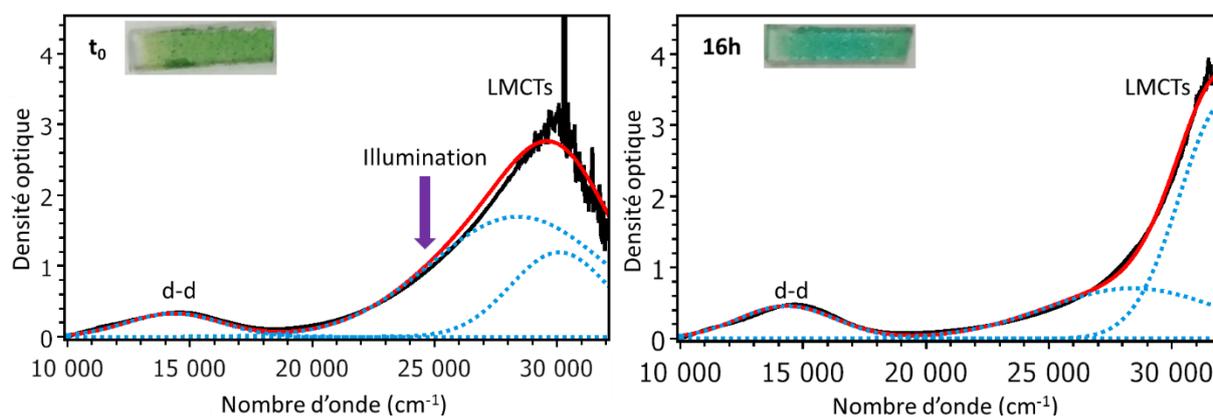


Figure V-24 : Spectres d'absorption UV-Visible du mélange AcHLC à t_0 (à gauche) et après 16h d'illumination à 410 nm (à droite). Les spectres expérimentaux sont en noir, les déconvolutions des bandes individuelles en pointillés bleus et la déconvolution totale du spectre en trait plein rouge. La flèche violette marque l'énergie lumineuse à laquelle est exposé l'échantillon durant l'illumination. La contribution de l'huile HLC (voir Figure V-23) a été soustraite du spectre expérimental afin de mieux mettre en évidence l'évolution du bLMCT.

Ainsi, bien que l'acétate et le résinate de cuivre aient une structure moléculaire identique – mise à part la taille des ligands pontant –, ces deux complexes présentent une photostabilité très différente dans l'huile de lin cuite – AcHLC est stable alors que ResHLC ne l'est pas. Cette instabilité du résinate de cuivre pourrait être attribuée au fait que l'illumination à 410 nm excite non seulement l'huile et le bLMCT, mais également les bandes d'absorption des ligands abiétate. Si cette hypothèse à propos du rôle des ligands abiétate est avérée pour expliquer l'instabilité du mélange ResHLC et la stabilité d'AcHLC, alors ce comportement ne devrait pas dépendre de la nature de l'huile mais uniquement de la nature des ligands pontant. En réalité, l'examen des images de la Figure V-17 montre clairement que l'acétate de cuivre mélangé à l'huile de lin crue est très bruni sous l'effet de l'illumination, ce qui réfute l'hypothèse du rôle des ligands abiétate dans le phénomène de brunissement.

V.C.3. Le mélange AcHL

Dès lors, il semble intéressant d'éprouver le rôle de l'huile dans le phénomène de brunissement, en comparant le comportement des mélanges AcHL et AcHLC.

Comme dans les cas précédents, les paramètres de simulation des dimères et des monomères dans AcHL demeurent inchangés au cours de l'illumination (Figure V-25) et sont identiques à ceux du mélange AcHLC (voir Annexe 6, Tableau A-5). En revanche, la quantité de dimères diminue significativement sous l'effet de l'illumination, et il en va de même pour la quantité de monomères. De

plus, 40 % de la quantité totale de Cu^{II} a disparu (Tableau V-4 et Figure V-27.A). Ceci démontre l'instabilité de l'acétate de cuivre lorsqu'il est mélangé à l'huile de lin crue.

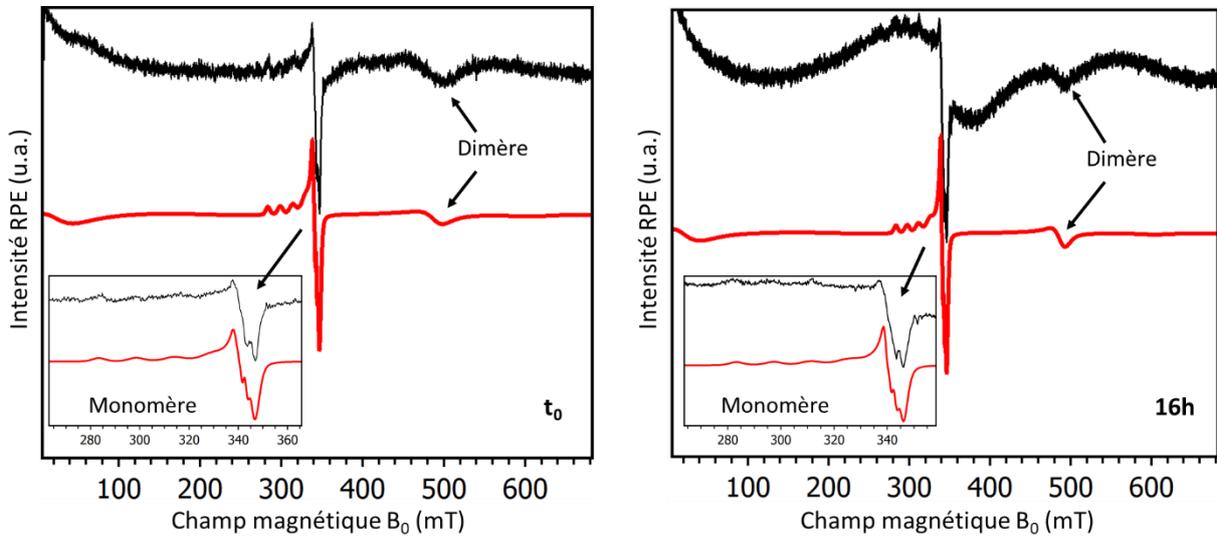


Figure V-25 : Spectres RPE en bande X (9,85 GHz) du mélange AcHL à t_0 (à gauche) et après 16h d'illumination à 410 nm (à droite). Les spectres expérimentaux sont en noir, les simulations en rouge. Les encarts représentent l'agrandissement du signal des monomères.

Cette photo-instabilité est telle que l'analyse par absorption UV-Visible des films AcHL est impossible au-delà de 4h d'illumination, à cause d'un brunissement trop important – qui induit une transmission optique trop faible – pour permettre d'obtenir un spectre d'absorption exploitable. L'expérience a par conséquent été réalisée en arrêtant l'illumination après 3h. Le film d'AcHL, déjà très bruni (voir photographie à droite sur la Figure V-26), permet toutefois l'enregistrement d'un spectre en transmission satisfaisant (Figure V-26).

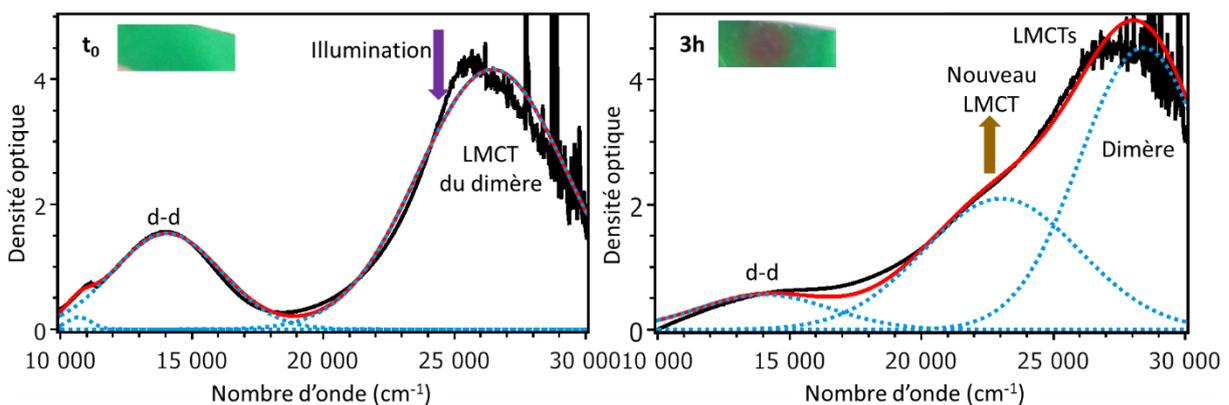


Figure V-26 : Spectres d'absorption UV-Visible du mélange AcHL à t_0 (à gauche) et après 3h d'illumination à 410 nm (à droite). Les spectres expérimentaux sont en noir, les déconvolutions des bandes individuelles sont en pointillés bleus et la déconvolution totale du spectre est en rouge. La flèche violette marque l'énergie à laquelle l'échantillon est exposé durant l'illumination. La flèche brune indique l'apparition d'une bande vers 22000-23000 cm^{-1} .

Comme pour le film de ResHLC, une nette diminution de l'intensité de la bande d-d est observée, accompagnée de l'apparition d'une nouvelle bande, située vers 22000-23000 cm^{-1} (Figure V-26). La

diminution de la bande d-d est tout-à-fait cohérente avec la diminution de la quantité de dimères et la quantité totale de Cu^{II} mesurée par RPE. La nouvelle bande vers $22000\text{-}23000\text{ cm}^{-1}$, responsable du brunissement d'AcHL, est très probablement de même nature que la bande à 21500 cm^{-1} apparue sur le spectre de ResHLC après illumination. Elle est toutefois deux fois plus intense dans AcHL que dans ResHLC, ce qui est en accord avec le plus fort brunissement observé pour AcHL.

Comme aucune mesure intermédiaire n'a été réalisée entre t_0 et 3h d'illumination, il n'est pas possible de vérifier s'il présente également un point isobestique vers 17500 cm^{-1} ; cependant on peut supposer son existence dans la mesure où AcHL et ResHLC se comportent de manière très similaire en absorption UV-Visible.

V.C.4. Bilan des expériences de photovieillissement

Nous pouvons dès lors classer les trois types de films selon leur stabilité photochimique, **du plus stable au moins stable : AcHLC > ResHLC > AcHL**. Cette hiérarchie est valable autant visuellement – brunissement de plus en plus important – que par les analyses spectroscopiques.

Le brunissement est caractérisé par l'apparition en absorption UV-Visible d'une nouvelle bande vers $21500\text{-}23000\text{ cm}^{-1}$, dont l'intensité augmente avec le brunissement. Cette bande est absente du spectre d'absorption optique d'AcHLC, qui ne présente pas de brunissement.

En RPE, la quantité de dimères diminue avec l'amplification du brunissement, et cette **diminution de dimères semble corrélée avec la formation de la bande d'absorption autour de 22000 cm^{-1}** (Tableau V-4 et Figure V-27). En effet, la Figure V-27.B), qui compare l'évolution du pourcentage de dimères – détectés par RPE – et l'intensité de la bande d'absorption vers 22000 cm^{-1} , montre bien que pour AcHL (flèche noire) et ResHLC (flèche rouge) l'apparition de cette bande coïncide avec une baisse de la quantité de dimères, alors que la légère augmentation du nombre de dimères dans AcHLC n'a aucune contrepartie optique à 22000 cm^{-1} (flèche verte).

En revanche, la quantité de monomères ne suit pas la même évolution selon les mélanges. Son augmentation dans le cas du mélange ResHLC peut être corrélée à **l'apparition d'un deuxième signal de monomère, noté (V)** (voir paragraphe V.C.1 et Tableau A-5 de l'Annexe 6). **Le nouveau monomère (V) ainsi formé peut provenir de la réduction partielle de Cu^{II} en Cu^{I} , c'est-à-dire de la conversion partielle de dimères $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ de spin $S = 0, 1$ en complexes à valence mixte $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{I}}$ de spin $S = \frac{1}{2}$.**

Le bilan des analyses RPE est résumé dans le Tableau V-4 pour l'effet du photovieillissement uniquement, et dans la Figure V-27 pour les effets du séchage et du photovieillissement.

	AcHL t_0	AcHL illuminé 16h	AcHLC t_0	AcHLC illuminé 16h	ResHLC t_0	ResHLC illuminé 16h
Cu total (%)	100	60	100	96	100	82
Monomère (%)	14 ± 4	9 ± 7	41 ± 4	17 ± 7	31 ± 6	46 ± 16
Dimère (%)	86 ± 4	51 ± 14	59 ± 4	79 ± 10	69 ± 6	36 ± 6

Tableau V-4 : Proportions des espèces contenant du cuivre (II) détectable en RPE au sein des échantillons avant et après 16h d'illumination à 410 nm .

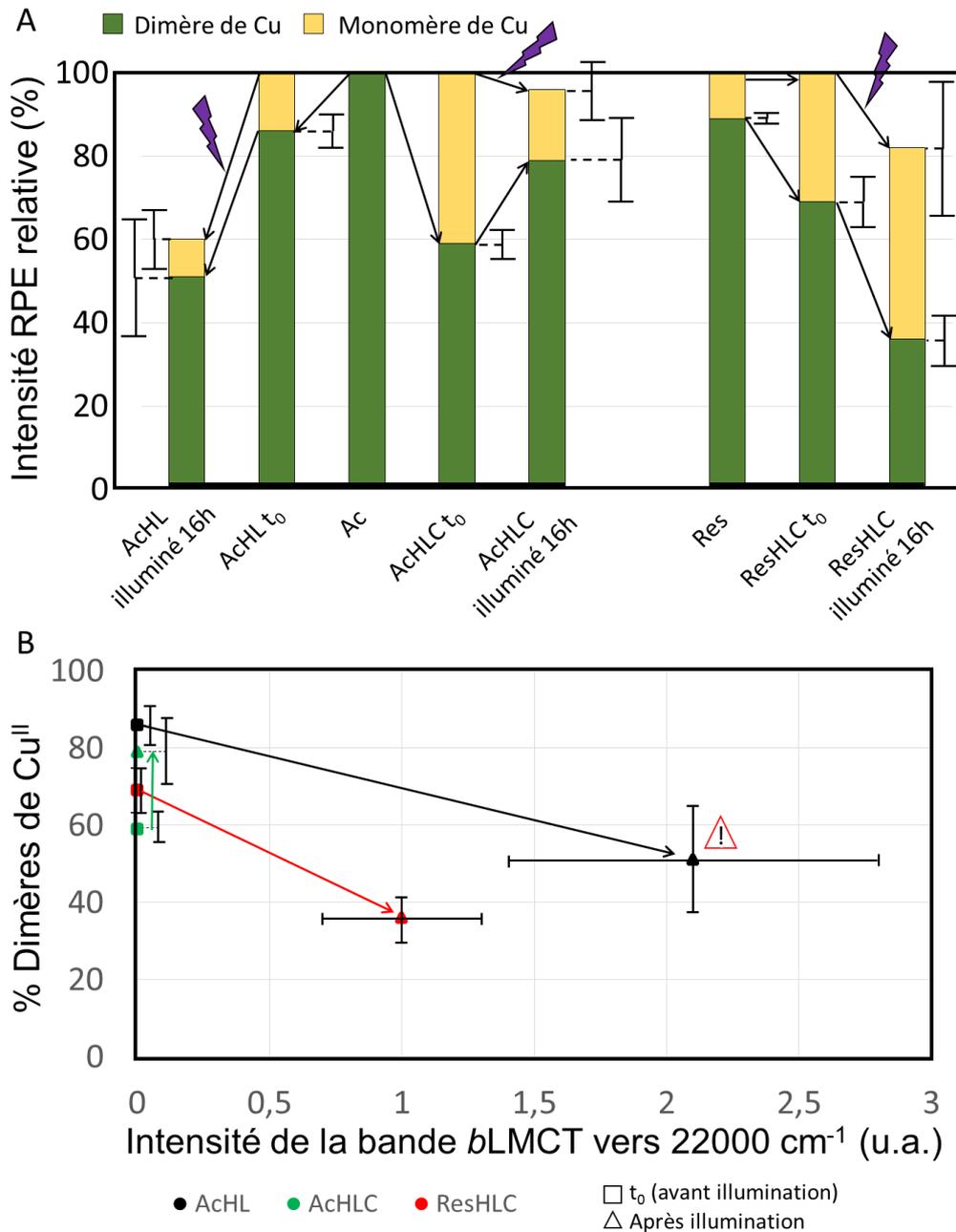


Figure V-27 : A) Evolution des intensités relatives des spectres RPE des monomères, dimères et de la quantité totale de Cu^{II} dans les films modèles : pigments seuls, mélanges pigment/huile séchés, puis illuminés pendant 16h à 410 nm. L'intensité de Cu^{II} total est fixée à 100 % pour les mélanges séchés, avant illumination. B) Diagramme représentant la corrélation entre l'apparition d'une bande d'absorption vers 22000 cm⁻¹ et la diminution de la quantité de dimères relevée par RPE lors du brunissement des échantillons AchHL (en noir) et ResHLC (en rouge). Les films séchés sont matérialisés avec des carrés (t₀) et ceux illuminés par des triangles (16h)³. Le mélange AchHLC (en vert) ne subissant aucun brunissement, son évolution est différente des deux autres films.

Il est important de noter que nous avons observé à la fin de chaque séquence d'illumination de 2h que la température de la diode avait augmenté significativement. Il est alors primordial de vérifier l'influence de l'effet thermique sur le brunissement observé sur les films illuminés. Pour cela, la température atteinte par l'échantillon à chaque séquence d'illumination a été mesurée par contact

³ Le sigle  rappelle la particularité du film AchHL, puisqu'il a été illuminé 16h pour les analyses par RPE alors que la durée d'illumination était seulement de 3h pour les analyses par absorption UV-Visible.

d'un thermocouple avec un échantillon placé sous la diode : pour une distance diode-échantillon comprise entre 1 et 2 mm, la température se stabilise en moins de 5 min entre 60 et 65 °C.

En plaçant un échantillon dans une étuve à 60 °C pendant 16h – qui est, on le rappelle, la durée maximale d'exposition à la diode –, nous avons testé l'influence de l'effet thermique seul sur le changement chromatique. A la sortie de l'étuve, aucun brunissement n'est apparu sur l'échantillon, confirmant ainsi que, si l'effet thermique a pu accélérer le processus de brunissement, il n'en est en aucun cas l'unique cause.

Le rôle de la lumière dans l'altération des verts au cuivre, suspecté dans le Chapitre III, est ainsi complètement mis en évidence. Les résultats de l'expérience de photovieillissement sont résumés dans le Tableau V-5.

	Acétate de cuivre + huile	Résinate de cuivre + huile	Technique analytique utilisée
Dimères	<ul style="list-style-type: none"> - Structure des dimères inchangée avec l'illumination - Diminution de la quantité de dimères avec le brunissement 		RPE UV-Visible
Monomère	Diminution de la quantité de monomères	<ul style="list-style-type: none"> - Formation d'un 2^{ème} type de monomère, de symétrie axiale (V) - Augmentation de la quantité totale de monomères (H) et (V) 	RPE
Bilan	<ul style="list-style-type: none"> - Diminution de la quantité totale de Cu^{II} détectable en RPE - Apparition d'une nouvelle bande en UV-Visible vers 22000 cm⁻¹ liée au brunissement - Photostabilité : AcHLC > ResHLC > AcHL 		RPE UV-Visible

Tableau V-5 : Bilan des résultats obtenus par RPE et absorption UV-Visible pour les systèmes pigment/huile illuminés à 410 nm.

Par ailleurs, un test de photovieillissement a été réalisé sur les pigments natifs, afin de vérifier une observation faite selon laquelle la présence simultanée de pigment à base de cuivre et de doubles liaisons C=C des acides gras de l'huile est indispensable pour obtenir un brunissement [Santoro 2013] : l'acétate et le résinate de cuivre natifs ont ainsi été illuminés à 410 nm pendant une durée de 21h. A l'issue de cette expérience, aucun changement de couleur n'a été observé, dans le cas de l'acétate de cuivre comme dans celui du résinate de cuivre, confirmant ainsi la nécessité de la présence du liant organique dans l'apparition du phénomène de brunissement. Cela est corroboré par la comparaison des spectres RPE et d'absorption UV-Visible de l'acétate de cuivre avant et après illumination, présentés en Annexe 6, qui montre une très grande similarité entre eux.

V.C.5. Origine de la corrélation entre la diminution de la quantité de dimères et l'absorption optique vers 22000 cm^{-1}

Les résultats exposés dans la partie V.C ont ainsi montré une corrélation nette entre la diminution du nombre de dimères de Cu^{II} relevée par RPE et l'apparition d'une bande d'absorption optique vers 22000 cm^{-1} responsable du brunissement des films (voir Figure V-27.B).

D'autre part, l'analyse de la structure électronique des dimères de Cu^{II} (paragraphe V.A.4) a montré comment le transfert de charge entre le carboxylate pontant et le métal – *b*LMCT – est directement relié à l'éclatement $2J^{\text{EF}}$ de l'état électronique fondamental du dimère – mécanisme de superéchange – et par conséquent au magnétisme du complexe (Figure V-8).

Enfin, l'analyse par spectroscopie FTIR du mélange résinate de cuivre/huile de lin (voir Chapitre IV) a montré que le brunissement est associé à la diminution, voire la disparition de la bande à 1615 cm^{-1} attribuée au mode d'élongation des groupements carboxylates pontant. Ceci suggère une modification d'une partie des dimères au niveau des ligands pontant. L'effet de ce changement doit être subtil puisque nous avons vu que les paramètres RPE des dimères – qui dépendent pour la plupart de la distance Cu-Cu et donc des ligands pontant – ne sont absolument pas affectés par le phénomène de brunissement.

Ces trois éléments nous permettent de proposer un modèle pour expliquer la corrélation entre l'apparition de la bande vers 22000 cm^{-1} et la diminution de la quantité de dimères. Reprenons pour cela le diagramme des états électroniques d'un complexe dimérique de cuivre – acétate ou résinate – exposé à la Figure V-8. Remplaçons par exemple un ligand carboxylate pontant par un autre ligand. Cette substitution a deux effets :

- Une diminution de la symétrie du complexe, qui passe de D_{2h} à C_{2v} ou à une plus basse symétrie. Cet abaissement de symétrie revient seulement à remplacer les états 1A_g et 3A_g par des états 1A_1 et 3A_1 , et les états $^1B_{3u}$ et $^3B_{3u}$ par des états 1B_1 et 3B_1 , sans modifier le mécanisme à l'origine du diagramme des niveaux d'énergie.
- Une modification de la liaison covalente ligand-métal, qui a pour effet de modifier l'interaction d'échange dans le LMCT – énergie d'échange $2J^{\text{LMCT}}$ – modification qui se propage dans l'état fondamental – énergie d'échange $2J^{\text{EF}}$.

La variation du diagramme des états électroniques sous l'effet d'une telle substitution est exposée dans la Figure V-28, où le schéma de droite représente le nouveau complexe, dans l'hypothèse où celui-ci présente une interaction d'échange dans l'état de transfert de charge $2J^{\text{LMCT}}$ (schéma de droite) plus élevée que dans le complexe de départ (schéma du centre). Pour le nouveau complexe, nous n'avons représenté que les deux états de plus basse énergie du *b*LMCT afin de simplifier le schéma.

L'état 1B_1 du LMCT étant décalé à basse énergie, la bande *b*LMCT, initialement à une énergie de 27000 cm^{-1} , est ainsi déplacée à plus basse énergie, 22000 cm^{-1} dans notre cas. Comme une augmentation de l'interaction d'échange $2J^{\text{LMCT}}$ de l'état excité entraîne une augmentation de l'interaction d'échange $2J^{\text{EF}}$ dans l'état fondamental (équation [V-1]), l'état paramagnétique 3B_1 , seul

responsable du spectre RPE, est dépeuplé à température ambiante, et ce d'autant plus que $2J^{EF}$ est importante. Une diminution de l'intensité du signal RPE du dimère est ainsi attendue.

Illustrons ceci par une application numérique : soit I_0 l'intensité RPE des dimères d'acétate de cuivre à une température T avant illumination. I_0 est proportionnelle à la fraction $N(S = 1)$ de dimères dans l'état de spin $S = 1$, donnée par la loi de Boltzmann :

$$N(S = 1) = \frac{3\exp(-2J/kT)}{1+3\exp(-2J/kT)} \quad [V-2]$$

où le facteur pré-exponentiel 3 correspond à la dégénérescence de l'état $S = 1$ ($M_S = 0, \pm 1$). Ainsi, à température ambiante $T \approx 295$ K et pour $2J/k = 450$ K – dans le cas de l'acétate de cuivre – on obtient une proportion $N(S = 1) \approx 40$ % de complexes dans l'état paramagnétique $S = 1$. Imaginons à présent que le nouveau complexe présente une interaction d'échange trois fois plus élevée, soit $2J/k = 1350$ K. La proportion de dimères paramagnétiques n'est plus que $N(S = 1) \approx 3$ %.

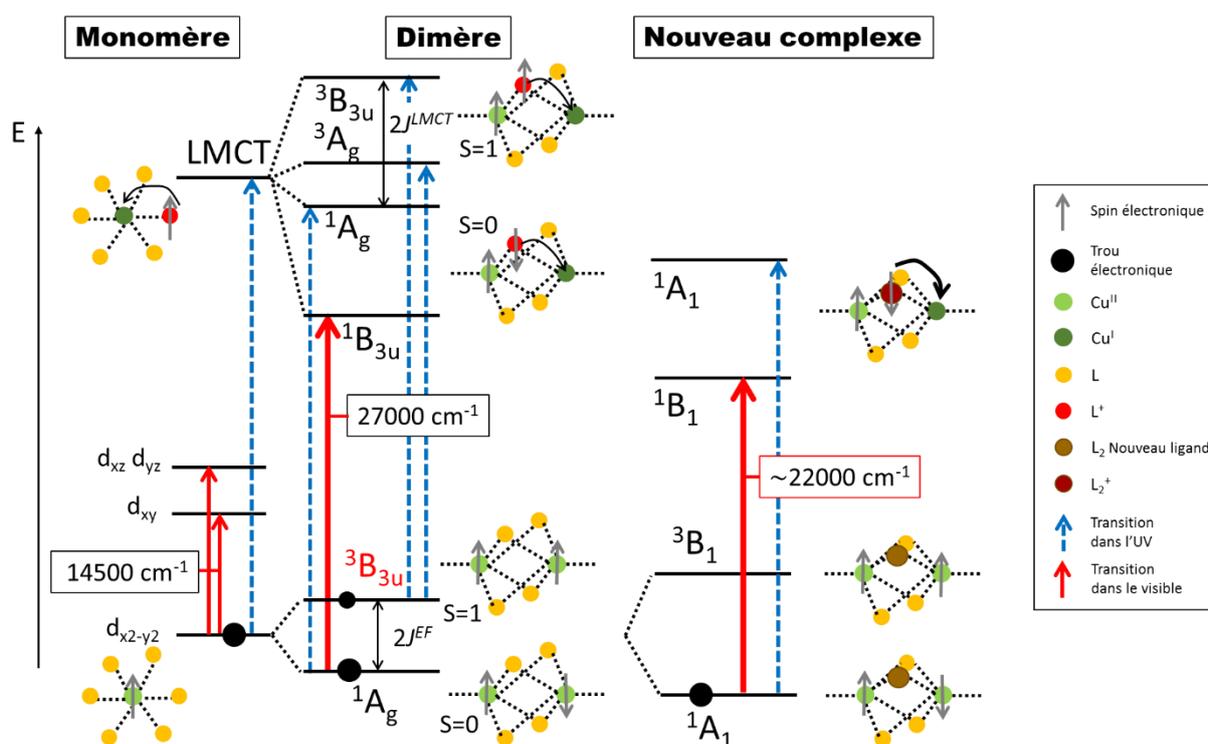


Figure V-28 : Diagramme des niveaux d'énergie illustrant les transitions optiques dans les complexes de Cu^{II} . Les cercles noirs représentent les états peuplés à température ambiante, et leur taille matérialise la taille relative des populations.

Dans cet exemple, l'intensité RPE du nouveau dimère ne représente ainsi que 8 % de l'intensité du dimère initial, et son spectre est alors noyé dans le bruit de fond. Il en résulte une baisse de l'intensité du signal RPE des dimères. Toutefois, comme le spectre observé est celui des dimères « survivants » non affectés par le changement de ligand, cela explique que les paramètres RPE des dimères demeurent inchangés après illumination.

En revanche, cette transformation du dimère par substitution de ligand, qui se traduit par la diminution du nombre de dimères détectés par RPE, n'est peut-être pas la cause directe de la baisse d'intensité de la transition d-d. En effet, il n'y a pas de disparition de dimères, mais les nouveaux dimères sont

presque exclusivement dans l'état $S = 0$, par conséquent non détectables par RPE. Ceci n'empêche pas les transitions optiques entre orbitales d de s'effectuer, tant que le spin total au cours de la transition d-d reste toujours égal à zéro. La baisse d'intensité de la bande d-d pourrait plutôt être due à la réduction partielle de Cu^{II} en Cu^{I} , et à l'augmentation relative du nombre de monomères – transitions d-d interdites de symétrie – par rapport au nombre de dimères. La corrélation entre l'intensité du signal des dimères et les propriétés optiques (Figure V-27.B) ne concerne ainsi que la bande vers 22000 cm^{-1} .

V.D. Effet du vieillissement naturel et du vieillissement thermique sur les complexes de cuivre

Les résultats exposés dans la partie V.C ne concernent que l'effet de la lumière. Afin de tester la pertinence de cette origine possible du brunissement, nous avons également étudié par spectroscopies RPE et d'absorption UV-Visible des échantillons vieillis naturellement pendant 5 ans et des échantillons vieillis thermiquement pendant 21 jours à 60°C sous pression réduite, puis laissés à vieillir naturellement pendant 5 ans dans le noir et à l'air libre.

Il est important de noter que ces analyses restent purement qualitatives. En effet, on ne peut savoir en RPE si les quantités de Cu^{II} total – monomères + dimères – ont changé au cours des vieillissements naturel et thermique ; pour cela il aurait fallu analyser les échantillons exactement au même endroit lorsqu'ils étaient séchés et après vieillissement, ce qui n'a pas pu être effectué.

En ce qui concerne les mesures d'absorption UV-Visible, il faut avoir à l'esprit que la densité optique suit la loi de Beer Lambert :

$$A_\lambda = \epsilon_\lambda \cdot l \cdot c \quad [\text{V-3}]$$

avec ϵ le coefficient d'extinction molaire du composé absorbant – ici le pigment –, dépendant de la longueur d'onde, l la longueur du trajet optique, qui est ainsi reliée à l'épaisseur de l'échantillon et c la concentration du composé absorbant, qui est sujette à des variations locales.

L'intensité de la densité optique mesurée pour les échantillons vieillis naturellement ou thermiquement ne peut de ce fait pas être comparée avec celle des échantillons séchés, car, comme pour les analyses en RPE, il ne s'agit pas du même échantillon qui a été analysé avant et après vieillissement. En revanche les positions de bandes peuvent tout à fait être confrontées, de même que les rapports d'intensité des bandes au sein d'un même spectre.

V.D.1. Vieillissement naturel

Tous les spectres des films vieillis naturellement pendant 5 ans présentent des signaux de monomères, en revanche le spectre des dimères semble avoir disparu dans le cas des mélanges AchL, ResHL et ResHLC (Figure V-29). Le spectre d'AchLC est en effet le seul pour lequel une contribution des dimères peut être repérée, bien qu'à une très faible intensité.

La simulation des spectres a été faite, pour chaque film vieilli naturellement, en utilisant les mêmes paramètres que ceux des mélanges séchés, ce qui montre que les complexes de Cu^{II} n'ont pas été modifiés au cours des 5 ans de vieillissement.

Ainsi, **la quantité de dimères diminue systématiquement au cours du vieillissement naturel**, ce qui est en accord avec les conclusions établies dans la partie V.C. De même, la plus grande résistance des dimères d'AcHLC sous l'action de la lumière se retrouve également dans le cas du vieillissement naturel, puisque seul ce mélange présente encore des dimères détectables par RPE.

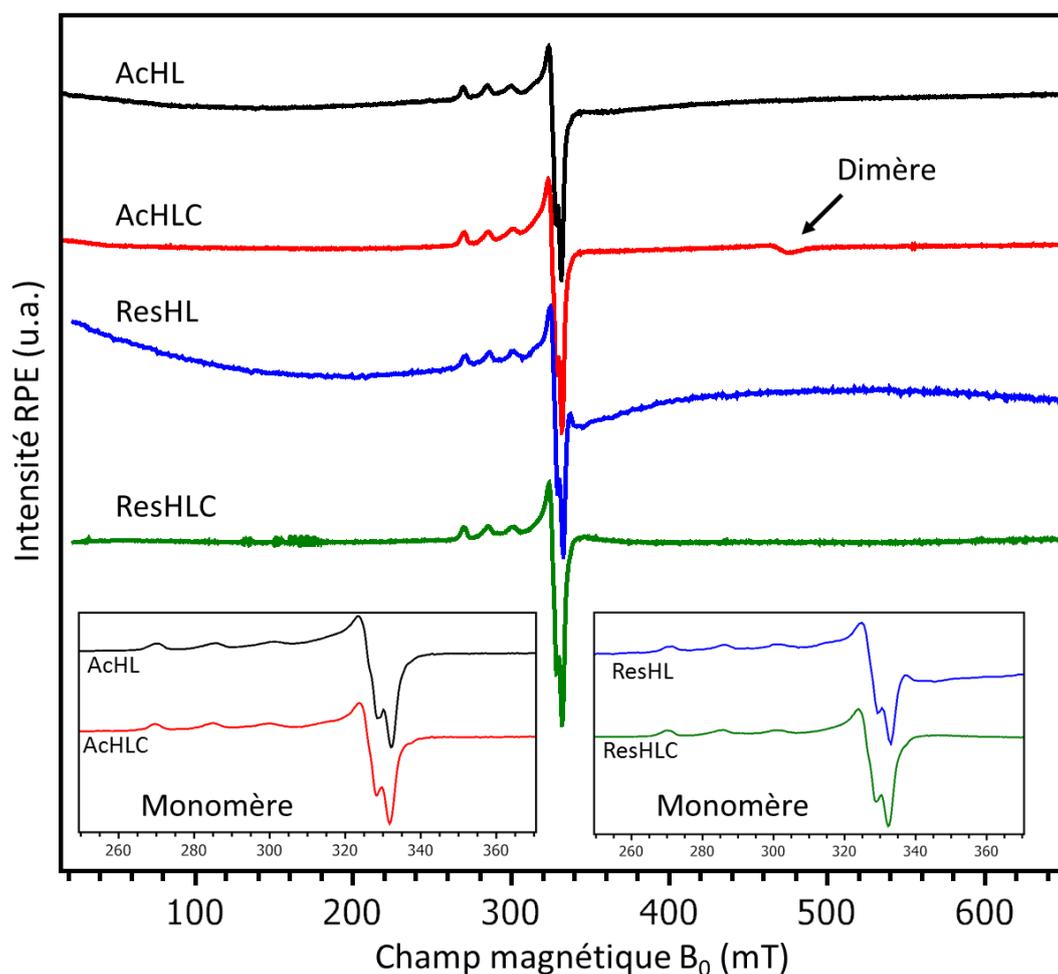


Figure V-29 : Spectres RPE expérimentaux en bande X (9.44 GHz) des mélanges AcHL (noir), AcHLC (rouge), ResHL (bleu) et ResHLC (vert) vieillissant naturellement pendant 5 ans. Les encarts correspondent à l'agrandissement des spectres des monomères.

L'effet du vieillissement naturel sur les spectres d'absorption UV-Visible est présenté à la Figure V-30. On remarque dans la majorité des cas – AcHL « zone jaune », ResHL et ResHLC – que la bande d-d vers 14500 cm^{-1} tend à diminuer, voire disparaître avec le vieillissement naturel, ce qui explique le changement de couleur observé : les échantillons n'absorbent plus dans le rouge, et transmettent ainsi toutes les longueurs d'onde allant du jaune au rouge. Les deux mélanges AcHL « zone verte » et AcHLC, possédant encore une bande d-d assez intense, sont de ce fait restés verts. La baisse d'intensité de la bande d-d est due à la fois à la diminution des dimères et à la réduction de Cu^{II} en Cu^{I} . La position de la bande regroupant le LMCT et les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ de l'huile semble varier avec le vieillissement

naturel, mais de manière trop disparate selon les mélanges pour pouvoir en déduire une tendance particulière.

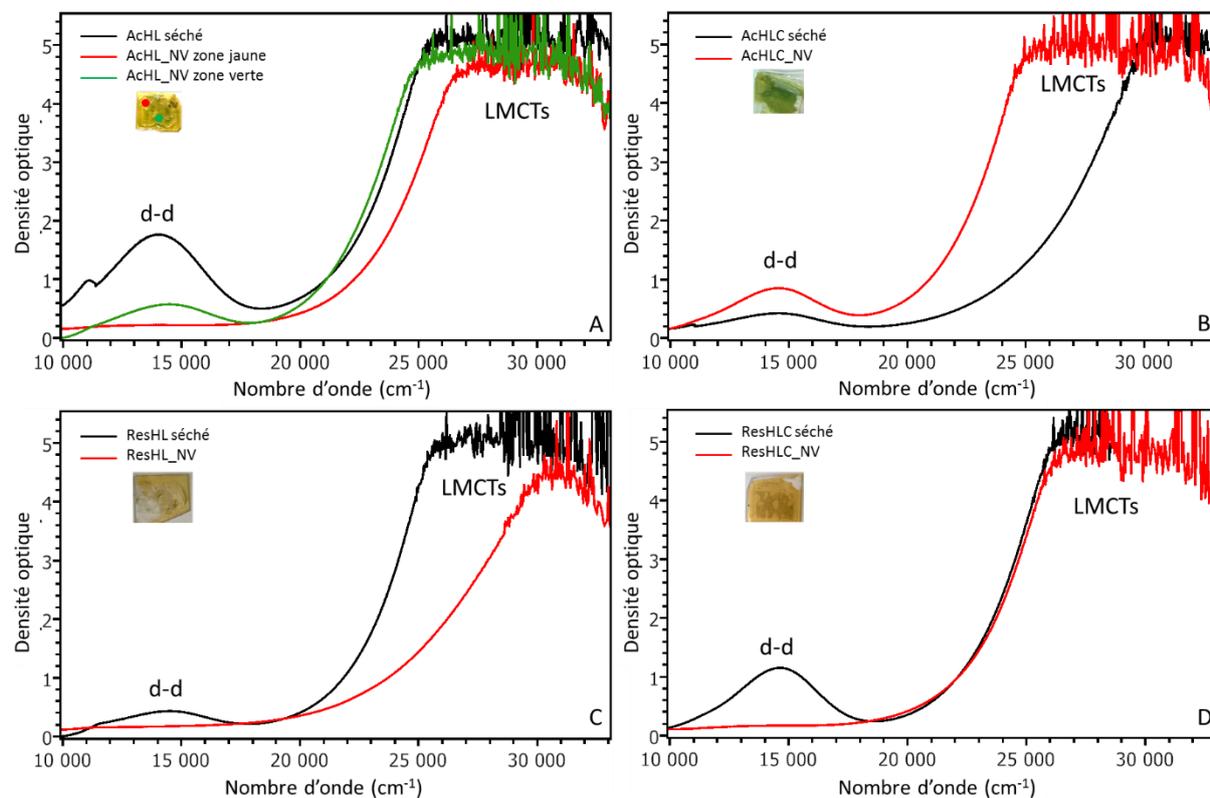


Figure V-30 : Spectres d'absorption UV-Visible des mélanges séchés (en noir) et vieillis naturellement (NV, en rouge et vert)
A) AcHL ; B) AcHLC ; C) ResHL ; D) ResHLC.

V.D.2. Vieillesse thermique

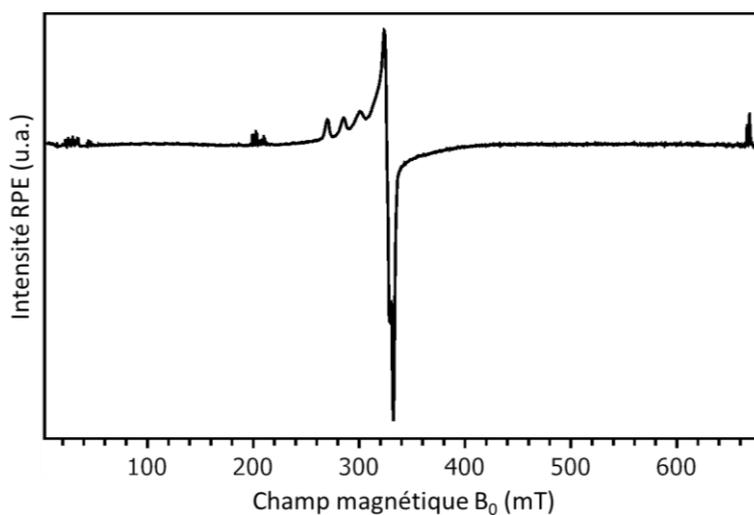


Figure V-31 : Spectre RPE en bande X (9,45 GHz) du mélange AcHL vieilli thermiquement (à 60°C sous pression réduite pendant 21 jours, puis 5 ans à l'air libre et dans le noir à température ambiante).

Le vieillissement thermique, rappelons-le, a consisté à placer les films séchés dans une étuve, à 60°C et sous pression réduite, pendant 21 jours. Les échantillons ainsi exposés ont par la suite été laissés à vieillir naturellement pendant 5 ans dans le noir et à l'air libre.

Seul le mélange AcHL vieilli thermiquement a été analysé par RPE, et comme pour les mélanges vieillis naturellement, l'état initial – avant vieillissement – n'est pas connu. Le spectre des monomères est le seul à être visible, comme le montre la Figure V-31. Cela montre que la quantité de dimères a très fortement diminué, voire totalement disparu de l'échantillon. La simulation des spectres s'effectue toujours avec les mêmes paramètres que pour les mélanges AcHL séché et AcHL vieilli optiquement, permettant de conclure que le complexe monomérique ne change pas au cours du vieillissement thermique (Figure V-31).

En absorption UV-Visible, on remarque que la bande d-d diminue fortement, voire disparaît, avec le vieillissement, ce qui explique pourquoi les échantillons deviennent bruns (Figure V-32). De plus, excepté pour le mélange ResHL, la bande regroupant le LMCT et les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ de l'huile se décale vers les faibles énergies.

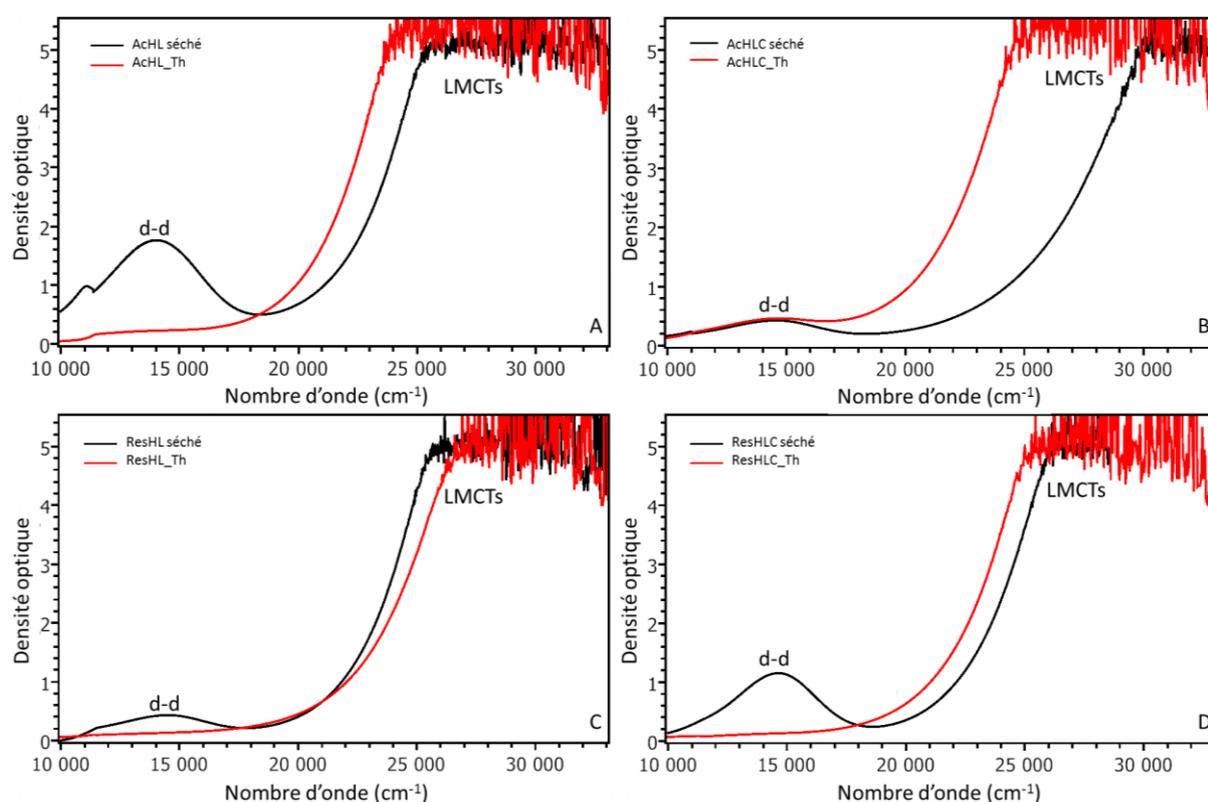


Figure V-32 : Spectres d'absorption UV-Visible des mélanges séchés (en noir) et vieillis thermiquement (Th, en rouge).
 A) AcHL ; B) AcHLC ; C) ResHL ; D) ResHLC.

Là encore, ces résultats qualitatifs sont cohérents avec les résultats plus quantitatifs obtenus dans la partie V.C, montrant que **des types de vieillissement différents – lumière, température, et lumière + température ambiantes – ont finalement un effet relativement similaire sur l'altération des systèmes pigment/liant, qui peut se résumer par une diminution du nombre de dimères et une réduction partielle des Cu^{II} en Cu^I** (Tableau V-6).

On ne peut malheureusement pas tirer de conclusions précises d'une telle comparaison entre spectres des films séchés, bien caractérisés, et spectres d'échantillons vieillis naturellement ou thermiquement, pour lesquels l'état de départ n'est pas connu, l'épaisseur est variable... Seuls les points suivants peuvent être considérés comme robustes :

- Le vieillissement induit une baisse de la teneur en complexes bimétalliques $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ de départ, jusqu'à les faire disparaître. Seul AchLC montre une certaine résistance.
- Les transitions d-d tendent elles aussi à disparaître, excepté pour AchLC qui est le système le plus résistant au vieillissement, aussi bien optique que thermique ou la combinaison des deux représentée par le vieillissement naturel. Cette évolution est due à la fois à la formation de complexes monométalliques de Cu^{II} – transitions plus faibles – et à la réduction du cuivre en Cu^{I} , qui ne comporte alors pas de transitions d-d.
- Au-delà de 20000 cm^{-1} , malgré la grande variabilité des spectres d'absorption, il semblerait que l'étalement vers le visible de la partie haute énergie du spectre, qui induit également une coloration jaune-brun des films, traduise une dégradation de l'huile, comme l'a montré la spectroscopie FTIR.

	Vieillessement naturel	Vieillessement thermique	Technique analytique utilisée
Dimères	Structure inchangée des dimères restants		RPE
Proportion Monomère/ Dimère	Très faible proportion (voire disparition) des dimères et réduction de Cu^{II} en Cu^{I} , en accord avec la forte diminution de l'intensité / disparition de la bande d-d en UV-Visible		RPE UV-Visible
Dégradation des complexes	Décalage de la bande du LMCT et des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ de l'huile vers le visible		RPE UV-Visible

Tableau V-6 : Bilan des résultats obtenus par RPE et absorption UV-Visible pour les systèmes pigment/huile vieillis naturellement et thermiquement.

V.E. Proposition d'un mécanisme de brunissement

Les résultats exposés aux Chapitres III, IV et V ont montré que le brunissement des acétates et résinates de cuivre s'accompagne d'un certain nombre de caractéristiques :

- Les images optiques des prélèvements réalisés sur des œuvres historiques montrent que le brunissement s'amorce en surface ou le long de fissures à travers la couche pigmentaire, pointant le rôle de l'interaction entre le pigment et l'atmosphère, en particulier l'oxygène O_2 . Ceci est en accord avec des travaux antérieurs, qui ont mis en évidence le rôle de l'oxygène dans le séchage de l'huile, mais aussi son endommagement en présence de complexes de cuivre [Ioakimoglou et al. 1999]. Les images optiques ont également révélé le rôle de la lumière dans le phénomène de brunissement, en accord avec des observations antérieures [Kühn 1970].
- En absorption UV-Visible, le brunissement se traduit par la diminution de l'intensité de la bande des transitions d-d de Cu^{II} vers 14500 cm^{-1} et l'apparition d'une transition vers

22000 cm^{-1} . Cette dernière est vraisemblablement due au décalage vers les basses énergies du transfert de charge entre les ligands pontant et le métal – bLMCT – initialement situé à 27000 cm^{-1} .

- En spectroscopie vibrationnelle, le brunissement s'accompagne de la disparition de la vibration d'élongation des carboxylates pontant à 1615 cm^{-1} . A cause de la domination des modes de vibration de l'huile, largement majoritaire, dans les spectres FTIR, ce phénomène n'a pu vraiment être observé que dans le cas du résinate de cuivre.
- En XAS, la présence d'un pic à 8982 eV semble indiquer la présence de Cu^I , même si cette attribution reste très incertaine.
- La RPE permet d'associer le brunissement (i) à la diminution d'intensité du spectre des dimères de Cu^{II} sans modification de leur structure ; (ii) à la diminution de la quantité totale de Cu^{II} paramagnétique, et (iii) à l'apparition de nouveaux complexes « monomériques » de Cu^{II} (monomères (V)).

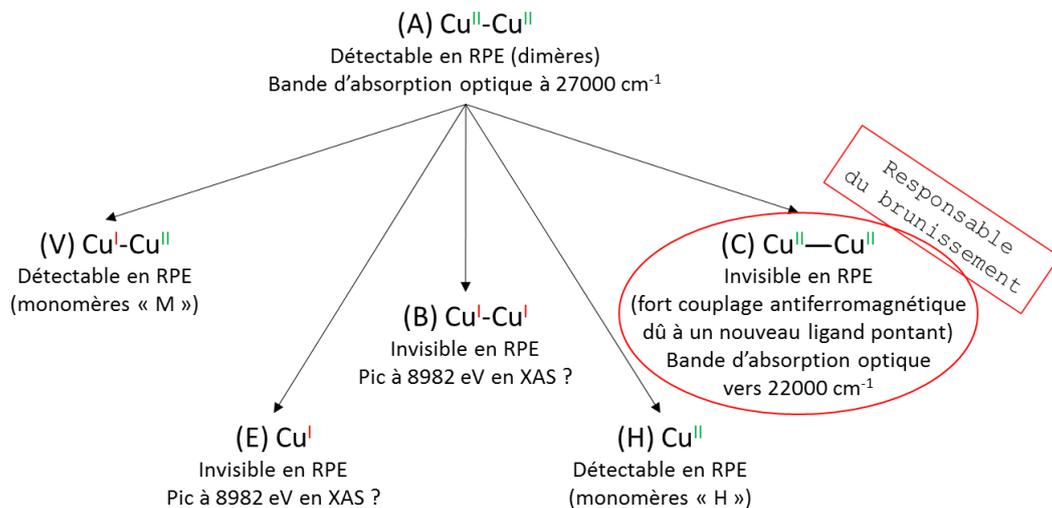


Figure V-33 : Les différents complexes de cuivre pouvant se former au cours du brunissement des verts au cuivre.

Ces modifications des spectres RPE peuvent s'interpréter par des transformations des complexes $\text{Cu}^{II}-\text{Cu}^{II}$ de départ – notés (A) – au cours du vieillissement (Figure V-33), formant ainsi :

- Des complexes à valence mixte $\text{Cu}^{II}-\text{Cu}^I$ – notés (V) –, dus à la réduction d'un seul Cu^{II} . Le spin total de ces complexes étant 1/2, ils donnent un spectre RPE caractéristique de « monomères », que nous avons détecté dans le cas du mélange ResHLC photovieilli (monomère (V)).
- Des complexes Cu^I-Cu^I – notés (B) – résultant de la réduction des deux Cu^{II} . Ces nouveaux complexes, hypothétiques, sont diamagnétiques – de spin $S = 0$, les deux Cu étant en configuration $3d^{10}$ – et ne présentent pas de transitions d-d ; ils sont donc inactifs à la fois en RPE et optiquement. L'existence des complexes (V) et (B) est confortée par la présence du pic à 8982 eV sur les spectres d'absorption des rayons X, attribuable à des espèces Cu^I . Le fait que ce pic soit invisible sur les spectres des zones brunes des échantillons historiques ne signifie pas forcément qu'il n'existe pas ; le rapport signal/bruit de ces spectres étant faible, le pic à 8982 eV pourrait seulement être masqué par le bruit de fond.
- Des complexes monomériques de Cu^{II} – notés (H) – de spin 1/2, résultant principalement de la destruction de dimères $\text{Cu}^{II}-\text{Cu}^{II}$ par l'échange de ligands pendant le séchage.

- Des dimères $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ – notés (C) – silencieux en RPE car seul l'état $S = 0$ est peuplé à température ambiante, en raison d'une forte interaction de superéchange antiferromagnétique. C'est ce complexe qui est associé à la bande d'absorption optique vers 22000 cm^{-1} .

V.E.1. Identification du complexe de cuivre responsable du brunissement

Sur la base de toutes ces observations, nous proposons que ce nouveau complexe $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ présentant une bande d'absorption $b\text{LMCT}$ vers 22000 cm^{-1} et un fort couplage antiferromagnétique soit un complexe peroxy.

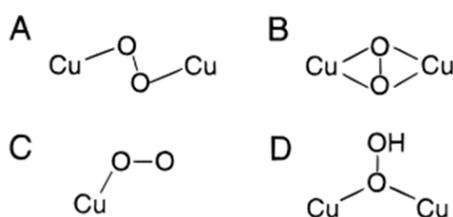


Figure V-34 : Différents modes de liaison pour des complexes peroxy-Cu. A) $\text{Trans } \mu\text{-}1,2$; B) $\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2$ latéral ; C) η^1 terminal ; D) $\mu\text{-}1,1\text{-hydroperoxy}$ [Root et al. 1998].

Une telle hypothèse de travail avait déjà été proposée au sein de l'équipe, suite à des travaux préliminaires sur le brunissement des pigments verts à base de cuivre [Santoro 2013; Zarkout 2013]. Les complexes de cuivre peroxy ont beaucoup été étudiés car ils sont présents dans la nature. A titre d'exemple, l'hémocyanine – une métalloprotéine contenant des dimères de cuivre – est responsable du transport de l'oxygène dans le sang des mollusques et de certains arthropodes. Les complexes d'oxyhémocyanine, silencieux en RPE, présentent une bande d'absorption vers 20000 cm^{-1} [Solomon et al. 1994]. De nombreux travaux expérimentaux et théoriques ont montré que le dioxygène se lie au dimère de cuivre avec une liaison de type $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ [Solomon et al. 1994; Tuzek et Solomon 2001], comme illustré à la Figure V-34.B.

Le diagramme des niveaux d'énergie du nouveau complexe de cuivre peroxy, dans lequel deux ligands carboxylates pontant sont substitués par un dioxygène est présenté sur la Figure V-35. Il est déduit directement du diagramme de la Figure V-28. Il faut cependant remarquer que la transition $b\text{LMCT}$ est à plus basse énergie – $\sim 20000 \text{ cm}^{-1}$ – dans l'oxyhémocyanine que dans le cas de nos pigments à base de cuivre – $\sim 22000 \text{ cm}^{-1}$. Le raisonnement reste toutefois valable car la position du $b\text{LMCT}$ doit dépendre fortement de l'interaction d'échange dans l'état excité $2J^{\text{LMCT}}$, qui dépend elle-même de la force de la liaison $\text{O}_2\text{-Cu}$ et par conséquent du détail de la géométrie du complexe. Ainsi, une faible diminution de l'interaction covalente $\text{O}_2\text{-Cu}$ se traduit par une valeur plus faible de $2J^{\text{LMCT}}$, et de ce fait par un moindre déplacement à basse énergie de l'état ${}^1\text{A}_1$ du LMCT, et donc par une bande $b\text{LMCT}$ à plus haute énergie que dans le cas de l'oxyhémocyanine.

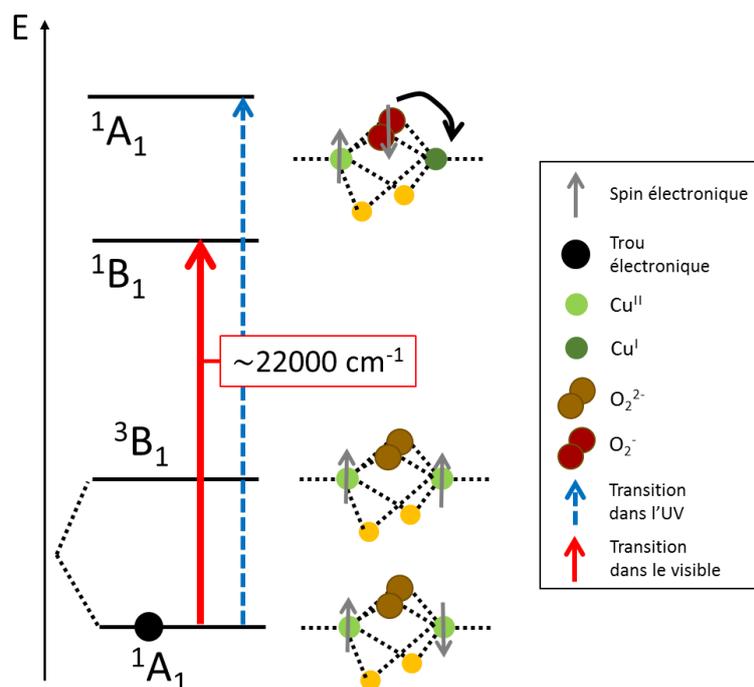
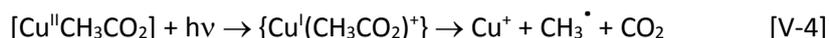


Figure V-35 : Diagramme des niveaux d'énergie du nouveau complexe de cuivre formé par réaction avec le dioxygène de l'air. Le cercle noir représente l'état peuplé à température ambiante.

V.E.2. Mécanisme du brunissement

La photoréactivité des complexes métalliques – Fe, Cr, Cu – est connue pour ses applications potentielles dans le domaine de la dépollution environnementale [Cieśła et al. 2004]. Ainsi, sous l'action de la lumière solaire, les carboxylates de Cu^{II} en solution – acétates, malonates, oxalates, ... – subissent une photodécarboxylation consécutive à l'excitation dans la bande LMCT, suivant la réaction générale [V-4] [Sykora et Sima 1990] :

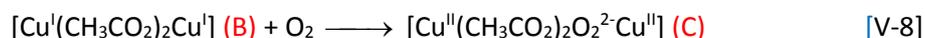
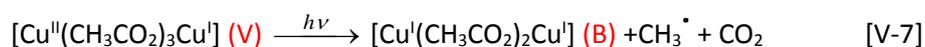


où l'espèce intermédiaire entre crochets représente l'état LMCT excité. Les espèces Cu⁺ résultant de cette photoréduction sont réoxydées rapidement par réaction avec l'oxygène moléculaire [Cieśła et al. 2004] :



Les radicaux ainsi produits induisent la dégradation de la matière organique polluante.

Si l'on applique ce type de réaction aux dimères d'acétate de cuivre par exemple, nous obtenons la suite de réactions suivante :



où les espèces notées (A), (V), (B), et (C) sont celles déduites des spectres RPE et optiques. C'est le complexe peroxy (C), silencieux en RPE, qui est responsable de la bande vers 22000 cm⁻¹ associée au

brunissement. Ainsi, les réactions [V-6] à [V-8] impliquent bien une diminution de la quantité de dimères paramagnétiques – espèce (A) – et l'apparition de complexes de Cu^{II} à valence mixte – espèce (V) à spin 1/2 – en plus des complexes de Cu^{II} monomériques – espèce (H) – déjà présents suite au séchage.

Les radicaux CH₃[•] produits dans les réactions [V-6] et [V-7] peuvent ensuite réagir avec les chaînes hydrocarbonées de l'huile séchée, entraînant leur dégradation. Si ces chaînes sont notées RH, les réactions suivantes peuvent être obtenues [Rabek 1995] :



Avec ROO[•] représentant la peroxydation des chaînes des polymères de l'huile.

V.E.3. Conséquences de la présence de points isobestiques

Revenons à présent sur la présence de points isobestiques apparus lors de la superposition des spectres d'absorption UV-Visible enregistrés au cours du photovieillissement du mélange ResHLC (Figure V-19). Leur existence est possible sous deux conditions, et implique un certain nombre de contraintes sur le mécanisme.

La première condition, évidente, est que les bandes d'absorption des composés au début et à la fin de la réaction se croisent. C'est le cas de la bande d-d à 14500 cm⁻¹ et du *b*LMCT vers 22000 cm⁻¹ d'une part, et de ce même *b*LMCT avec le *b*LMCT à 27000 cm⁻¹ d'autre part, qui se croisent respectivement vers 17000 et 23000 cm⁻¹.

La seconde condition, très contraignante, impose que l'évolution du système soit décrite à tout moment par un seul paramètre d'évolution [Cohen et Fischer 1962]. Cela provient du fait que quel que soit le nombre d'espèces chimiques A₁, A₂, ..., A_j, A_k impliquées dans la réaction :



les quantités M_i de chaque composant et les coefficients stoechiométriques de la réaction doivent être reliés linéairement pendant toute la durée de la réaction, c'est-à-dire :

$$\sum_i v_i M_i = 0 \quad [\text{V-11}]$$

Cette linéarité a plusieurs conséquences sur le mécanisme de brunissement induit par la lumière :

- 1) Le système doit rester fermé pendant toute la durée de la réaction, c'est-à-dire sans apport extérieur de matière. Dans le cas des mélanges pigment/huile séchés, cela signifie que toutes les espèces sont déjà présentes ou créées au cours de l'illumination.
- 2) Ce sont les mêmes réactions qui se produisent du début à la fin de l'illumination – 16h dans notre cas. Nous avons vu au Chapitre II qu'une telle durée d'exposition à la diode équivaut à environ 2500 à 3000 ans d'exposition à la lumière ambiante dans un musée. La présence de points isobestiques implique ainsi que ces réactions restent les mêmes à tout moment durant l'illumination, et peuvent par conséquent s'appliquer au vieillissement de peintures plus récentes, par exemple datant de la Renaissance.

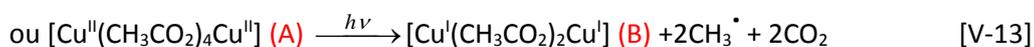
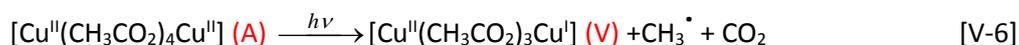
- 3) Il a été démontré que des réactions successives du type $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow \dots$ ne peuvent pas donner de points isobestiques, car dans ce cas la relation de linéarité [V-11] n'est pas respectée [Cohen et Fischer 1962]. Cette contrainte impose que les réactions [V-6] à [V-8] ne s'effectuent pas par étapes successives, mais en une seule étape :



ou, moins contraignant, que les réactions intermédiaires [V-6] et [V-7] produisant les complexes (V) et (B) s'effectuent très rapidement à l'échelle de la réaction globale [V-12].

- 4) La contrainte précédente implique *a priori* que l'on ne devrait pas observer les espèces intermédiaires (V) et (B) – respectivement de spin $S = 1/2$ et absorption faible à 14500 cm^{-1} , et de spin $S = 0$ et pas d'absorption à 14500 cm^{-1} . Cette dernière espèce est seulement soupçonnée car elle ne donne pas de spectre RPE et n'absorbe pas la lumière dans le domaine d'énergie considéré. Cependant la relation de linéarité [V-11] subsiste, et par conséquent les points isobestiques, dans le cas de réactions simultanées du type $2 \leftarrow 1 \rightarrow 3$ [Cohen et Fischer 1962].

Dans une telle situation, la coexistence de points isobestiques et d'espèces intermédiaires est aisément compréhensible si on considère deux types de dimères (A) de départ : ceux présentant une molécule d' O_2 dans leur environnement proche, et ceux n'en possédant pas – rappelons que l'on est à l'état solide et que la diffusion de l'oxygène est lente. En l'absence d' O_2 dans le voisinage proche, correspondant à la réaction $\text{B} \leftarrow \text{A}$, le système reste bloqué aux stades intermédiaires [V-6] ou [V-7], c'est-à-dire :



En réalité, la réaction [V-13] n'entre pas en compétition avec la précédente : le composant (B) n'absorbant pas la lumière dans le domaine considéré, elle n'a aucune influence sur la présence ou l'absence de point isobestique [Cohen et Fischer 1962]. Pour les dimères de départ présentant une molécule d' O_2 dans leur environnement proche, c'est la réaction directe $1 \rightarrow 3$ qui s'effectue, c'est-à-dire la réaction [V-12].

Ainsi, bien que la totalité de la couche picturale, et donc la totalité des complexes (A), soient soumises à l'action de la lumière, seuls les complexes (A) situés dans les zones riches en oxygène – près de la surface ou autour des fissures – se transforment en complexes (C) responsables du brunissement. Dans les zones plus éloignées, donc sans oxygène, les complexes demeurent aux stades (V) et (B).

Ce modèle permet également d'expliquer certaines observations reportées dans le Chapitre III. En effet, on relève sur le prélèvement 3661 de *l'Arrestation du Christ*, d'Herri Met de Bles (v. 1550), conservé dans le noir depuis 35 ans, une augmentation significative de la taille de la zone brune entre l'image prise en 2012 et celle prise en 2016 (Figure III-13). Cette évolution illustre bien le fait que l'étape [V-8] donnant l'espèce (C) s'effectue sans lumière et ne nécessite que l'apport d'oxygène par diffusion. Ce modèle est schématisé sur la Figure V-36.

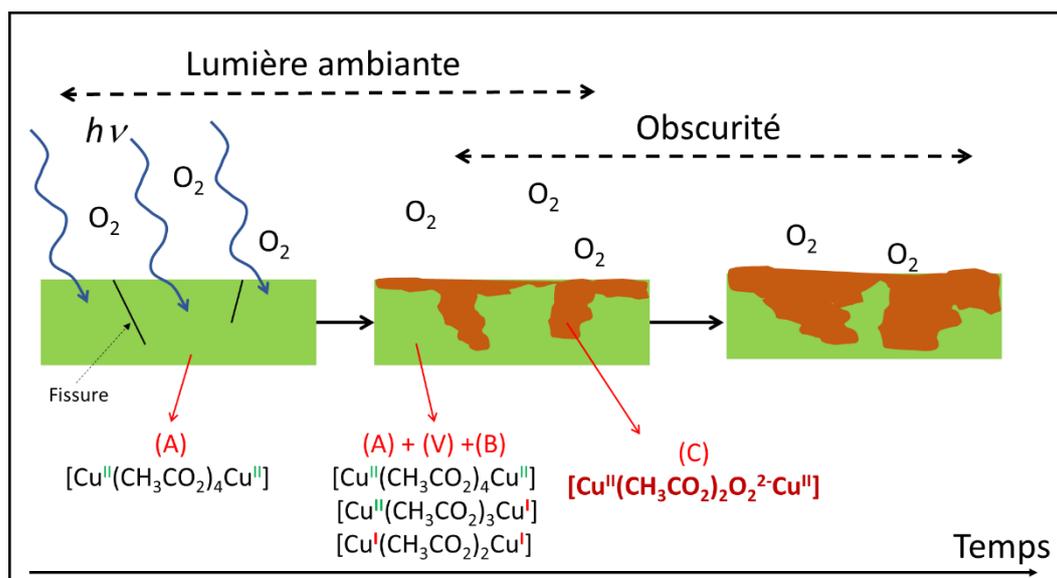


Figure V-36 : Schéma simplifié illustrant la propagation du brunissement en l'absence de lumière. A gauche : couche picturale contenant de l'acétate de cuivre et présentant 2 fissures, soumise à l'atmosphère et à la lumière ambiantes. Au centre : amorçage du brunissement, avec les complexes de cuivre en présence. A droite : propagation du brunissement en absence de lumière. Les complexes monomériques produits pendant le séchage (espèce (H)) ne sont pas représentés sur cette figure.

V.E.4. Origine des différences de comportement des mélanges AcHL, AcHLC et ResHLC

Nous avons vu que dans l'huile de lin cuite le résinate de cuivre brunit rapidement alors que l'acétate de cuivre résiste et garde sa couleur verte (Figure V-17). Une première hypothèse expliquant cette différence est inspirée des résultats RPE des pigments natifs, qui ont montré que la distance inter-dimère est plus faible dans l'acétate que dans le résinate de cuivre (Figure V-1 et Figure V-5). Ainsi, les molécules d'O₂ pourraient plus facilement diffuser entre les dimères du résinate de cuivre qu'entre ceux de l'acétate de cuivre en raison de l'espace plus important créé entre les dimères par l'encombrement stérique des ligands abiétate. Par conséquent, seuls les complexes en surface des grains d'acétate de cuivre seraient affectés et produiraient l'espèce (C), alors que l'intérieur des grains contiendrait uniquement les espèces (A), (V) et (B). Dans le cas du résinate de cuivre, une quantité supérieure de complexes (A) donnerait des espèces (C) à cause de la facilité de diffusion de l'oxygène entre les dimères.

Cependant, cette hypothèse n'explique pas la résistance de l'acétate de cuivre au brunissement dans l'huile de lin cuite, alors qu'il brunit très rapidement dans l'huile de lin crue. Le diagramme de la Figure V-27.A) nous permet de proposer une autre hypothèse. Nous observons un lien inverse entre la photostabilité des dimères sous l'effet de la lumière et leur instabilité chimique sous l'action de l'huile. Ainsi, AcHLC, qui produit le plus de monomères pendant le séchage, est le mélange dont les dimères résistent le mieux à l'action de la lumière. Au contraire, AcHL, dont le séchage produit très peu de monomères, est celui qui brunit le plus et dont les dimères sont les plus affectés par l'action de la lumière. Le mélange ResHLC semble se situer entre les deux autres : il produit davantage de monomères qu'AcHL lors du séchage, mais brunit moins vite. Il semblerait alors que les monomères formés durant le séchage exercent une action protectrice sur les dimères. Nous pouvons ainsi formuler une autre hypothèse, schématisée à la Figure V-37.

Lorsque les grains d'acétate de cuivre sont « attaqués » par l'huile de lin cuite lors du séchage, ils sont entourés par une couronne de monomères de carboxylates de Cu^{II} . Ces complexes, réduits en Cu^{I} par la perte d'un ligand carboxylate sous l'action de la lumière, seraient alors réoxydés par O_2 pour mener à un complexe peroxy monomérique de Cu^{II} , noté (H-O_2) sur la Figure V-37. Ce complexe ne donne pas de bande d'absorption vers 22000 cm^{-1} , car il n'est pas dimérique, et n'entraîne de ce fait aucun brunissement. La couronne de complexes de Cu^{II} monomériques servirait ainsi de « pompe à oxygène » et protégerait les grains d'acétate de cuivre de l'oxydation. Ceux-ci ne produiraient alors que les espèces (V) et (B) sous l'action de la lumière. Au contraire, en absence de cette couronne protectrice comme c'est le cas d'AcHL, les grains d'acétate de cuivre sont directement attaqués par l'oxygène et mènent à la formation des complexes (C) et de leur bande d'absorption à 22000 cm^{-1} .

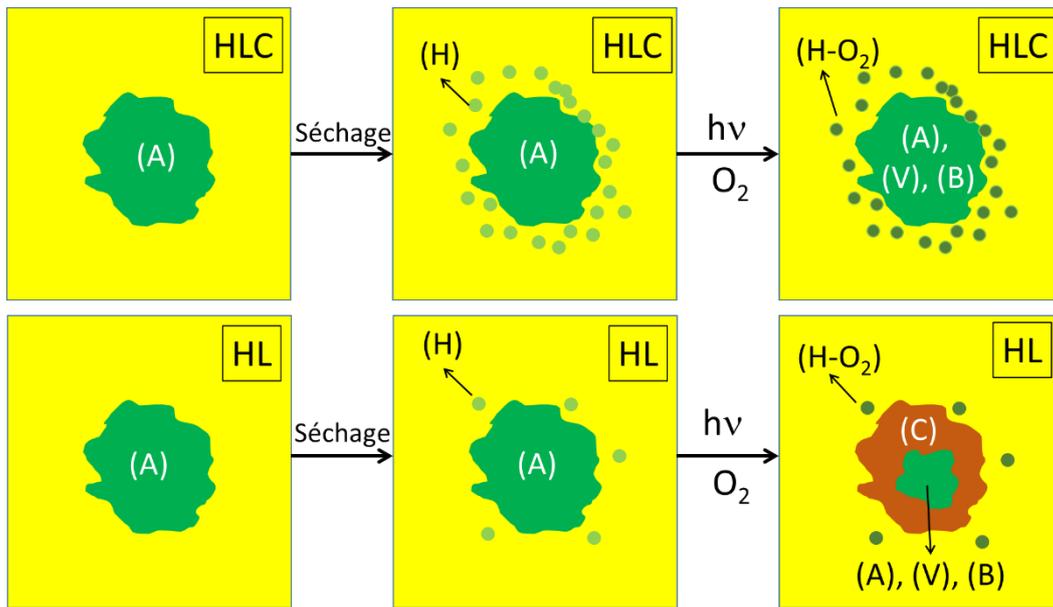


Figure V-37 : Schéma simplifié illustrant l'hypothèse expliquant la différence de comportement de l'acétate de cuivre dans l'huile de lin cuite (HLC) et l'huile de lin crue (HL). Les espèces dimériques (A), (V), (B) et (C) sont celles décrites dans le texte. Les espèces monomériques sont notées (H), et (H-O_2) pour le complexe peroxy. Seule l'espèce (C) est responsable du brunissement.

Conclusion

Nous avons pu, au cours de ce chapitre, déterminer, par combinaison des spectroscopies RPE et d'absorption UV-Visible, la grande similarité des complexes d'acétate et de résinate de cuivre, dans le sens où ils ont même structure dimérique et même environnement au niveau des premiers voisins du cuivre. Dans les deux cas, le complexe se compose de deux Cu^{II} reliés par quatre ponts carboxylates – acétates ou abiétates. La distance Cu-Cu intradimère est identique dans les deux complexes ; en revanche, l'écartement entre deux dimères est plus important dans le résinate de cuivre que dans l'acétate, en raison d'un plus fort encombrement stérique des ligands abiétates. De plus, le résinate de cuivre contient également des complexes monomériques, que l'on peut supposer monodentates grâce aux analyses FTIR.

Les étapes du mélange des pigments avec de l'huile de lin et du séchage entraînent la formation de complexes monomériques de Cu^{II}, par la destruction partielle des dimères. Cette destruction est une conséquence de l'échange des ligands pontant acétate et abiétate par des acides gras de l'huile. Il faut noter que les dimères d'acétate de cuivre sont plus stables dans l'huile de lin crue que cuite. D'autre part, mélangés à l'huile cuite, les dimères de résinate de cuivre sont plus stables que ceux d'acétate.

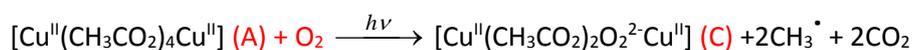
L'expérience de photovieillissement par illumination à 410 nm a permis de mettre en évidence la différence de stabilité des mélanges pigment/huile sous l'effet de la lumière. En effet, nous pouvons les ranger de la façon suivante, du plus stable au moins stable: AcHLC > ResHLC > AchL.

Le brunissement, observé pour les films d'ACHL et ResHLC, est associé :

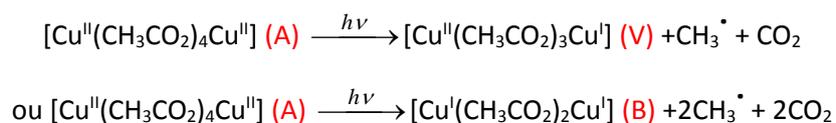
- En RPE, à la diminution de la quantité de dimères – sans modification de leur structure – et de la quantité totale de Cu^{II} paramagnétique.
- En absorption UV-Visible, à la diminution de l'intensité de la bande d-d à 14500 cm⁻¹, ainsi qu'à l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption vers 22000 cm⁻¹, dont l'intensité augmente avec le brunissement. Nous corrélons cette nouvelle bande à la formation de dimères Cu^{II}-Cu^{II} possédant un ligand peroxy, silencieux en RPE à cause d'un fort couplage antiferromagnétique.

Le rôle de la lumière dans le phénomène de brunissement est ainsi démontré ici ; l'effet thermique de la diode électroluminescente utilisée dans l'expérience de photovieillissement peut certes accélérer le processus, mais n'en est en aucun cas l'unique cause. La formation d'un nouveau type de complexes « monomériques » est détectée dans le cas du mélange ResHLC, qui peut provenir de la réduction partielle de Cu^{II} en Cu^I, c'est-à-dire la conversion partielle de dimères Cu^{II}-Cu^{II} (espèce (A)) en dimères à valence mixte Cu^{II}-Cu^I (espèces (V)).

Dès lors, nous pouvons proposer pour expliquer le phénomène de brunissement la réaction suivante, qui résulte de l'action combinée de la lumière et du dioxygène atmosphérique :



En l'absence d'O₂ à proximité du dimère (A), la réaction peut rester bloquée à un état intermédiaire :



Ainsi, la lumière joue un rôle d'amorçage du phénomène de brunissement en produisant l'espèce (V) et l'espèce (B) hypothétique, constituée d'un dimère Cu^I-Cu^I. Cette dernière espèce est réoxydée par O₂ en absence de lumière pour donner un complexe peroxy de Cu^{II}-Cu^{II} silencieux en RPE mais responsable de l'absorption vers 22000 cm⁻¹.

Le modèle proposé permet d'expliquer les différences de comportement des pigments acétate et résinate de cuivre dans l'huile de lin crue ou cuite. Nous proposons que la destruction partielle des dimères lors du séchage, qui produit des complexes de Cu^{II} monomérique, a un effet protecteur – ou ralentisseur – vis-à-vis du brunissement.

Ce mécanisme de brunissement sous l'action de la lumière n'est sans doute qu'un aspect du problème de la dégradation des pigments. Le vieillissement naturel, s'effectuant sur la durée, et pour lequel la lumière aurait plus un rôle d'amorçage du phénomène (étape 1 du vieillissement), se traduit également par une dégradation de l'huile (étape 2 du vieillissement) détectable en spectroscopie FTIR. Cette altération serait induite par les radicaux CH₃[·] générés lors de l'étape 1 (réactions V-9 et V-10). D'autre part, les complexes peroxy (C) pourraient aussi n'être qu'une étape du processus de dégradation des complexes de cuivre (A) de départ. En effet, sous l'action de la lumière, le LMCT de (C) vers 22000 cm⁻¹ peut lui-même être à l'origine d'une photodégradation de (C) pour donner différents types de complexes de Cu^{II} et Cu^I. Ceci pourrait expliquer l'absence d'une bande d'absorption franche dans ce domaine d'énergie, remplacée par un large continuum d'absorption.

Toutefois, ce modèle proposé pour expliquer l'origine du brunissement et la variabilité du phénomène reste à confirmer par des expériences plus précises. Cependant, le brunissement étant un phénomène qui se manifeste avant tout dans les œuvres historiques, la compréhension de son mécanisme représenterait une avancée considérable. Elle permettrait en effet aux conservateurs et restaurateurs de prendre la décision adéquate lorsqu'ils sont confrontés à cette problématique. Les implications de nos résultats sur la considération des œuvres touchées par le brunissement, ainsi que les perspectives auxquelles nos travaux ouvrent la voie, sont ainsi présentées dans la conclusion générale.

Conclusions et perspectives

Conclusions et perspectives

Les travaux présentés dans cette thèse portent sur l'étude de l'altération, au cours du temps, des couches picturales et glacis contenant des pigments verts à base de cuivre : l'acétate et le résinate de cuivre, utilisés principalement en peinture de chevalet entre le XV^e et le XVII^e siècle. Cette altération, qui se manifeste sous la forme d'un brunissement des couches contenant ces pigments, conduit les professionnels du patrimoine à s'interroger sur les protocoles de restauration à mettre en œuvre. Différents types d'actions pourraient alors être envisagés, soit pour limiter le développement de ce phénomène, soit pour « régénérer » la couleur verte originelle.

Cette problématique s'inscrit dans les recherches menées au C2RMF sur l'altération, qui visent à proposer aux professionnels du patrimoine des méthodes de diagnostic et de prédiction phénoménologique de la dégradation des matériaux contenus dans les biens culturels. Ces matériaux sont conservés dans des conditions environnementales plus ou moins contrôlées, et sont par conséquent en interaction avec des milieux dont l'agressivité peut être variable. Ces recherches doivent ainsi permettre d'estimer de manière plus fiable les risques encourus par ces matériaux, afin de définir une politique cohérente en matière d'entretien et de maintenance, et de déterminer pour les traitements de conservation-restauration le meilleur compromis entre efficacité et coût.

Compte tenu de la nature complexe des systèmes que nous étudions, il est primordial de développer une méthodologie fondée sur l'utilisation d'une combinaison de techniques analytiques complémentaires.

En ce qui concerne la présente étude, c'est au travers des efforts de compréhension des mécanismes à l'origine du changement chromatique observé pour ces pigments que nous pourrions à terme aboutir à des solutions pour limiter ce phénomène d'altération.

A. Méthodologie mise en œuvre: analyse comparative de prélèvements sur les œuvres historiques et de systèmes modèles

Pour tenter d'apporter des éléments nouveaux, permettant de mieux comprendre le mécanisme physico-chimique à l'origine du phénomène de brunissement, nos analyses ont porté sur les deux principales composantes du système étudié. Nous avons en effet pu étudier à la fois le liant organique – l'huile de lin – et le pigment qui y est dispersé. Cette approche a nécessité, comme nous l'avons vu au cours des précédents chapitres, l'utilisation d'un certain nombre de techniques analytiques sondant la matière à différentes énergies et à différentes échelles. Nous avons également mis en évidence **l'intérêt d'une analyse couplant échantillons historiques et systèmes simplifiés reproduits en laboratoire**. Ces derniers pouvant être soumis à des vieillissements accélérés, nous avons ainsi pu confronter les données collectées avec celles obtenues sur les échantillons historiques. En effet, l'étude du phénomène de brunissement par l'analyse d'échantillons prélevés sur des œuvres

historiques n'est le plus souvent pas suffisante pour apporter des éléments de réponse probants. L'identification complète des matériaux utilisés par les peintres pour la préparation des pigments, les conditions de conservation des œuvres, les cinétiques d'altération... sont des données essentielles qui demeurent la plupart du temps inaccessibles. Enfin, les techniques analytiques à la disposition du scientifique ne peuvent pas forcément être employées sur des micro-prélèvements, eux-mêmes composites, provenant d'œuvres historiques.

L'approche méthodologique que nous avons choisi de mettre en œuvre nous a permis de travailler sur des systèmes simplifiés, à l'aide de techniques variées et complémentaires, sondant à la fois le complexe de cuivre composant le pigment et la matrice organique dans laquelle il est dispersé. Ces techniques analytiques sont présentées au Chapitre II. Après une **caractérisation détaillée des modifications observées sur les micro-prélèvements d'œuvres historiques** (Chapitre III), les spectroscopies FTIR et XAS ont permis de montrer la **pertinence de l'étude des systèmes modèles en confrontant leur analyse avec celle des échantillons historiques** (Chapitre IV). Nous avons ainsi pu appréhender plus en détail la **contribution des complexes de cuivre au mécanisme de brunissement, en sondant leur structure électronique** à l'aide des techniques RPE et absorption UV-visible (Chapitre V).

L'ensemble des travaux présentés dans cette thèse a permis dans un premier temps d'identifier certains paramètres influant sur le processus d'altération et, dans un second temps, de proposer un modèle décrivant le phénomène de brunissement, ou du moins ses premiers stades.

B. Transformations du système pigment/huile au cours du brunissement

Les résultats obtenus grâce à l'utilisation de techniques variées et complémentaires, présentés aux Chapitres III, IV et V, nous ont permis de proposer un mécanisme expliquant le brunissement des acétates et résinates de cuivre.

Il est important de noter que le changement chromatique n'est observé que dans le cas où le pigment est incorporé au liant organique, rendant indispensable le mélange des deux composantes pour mener à l'altération des pigments verts à base de cuivre.

Au cours du séchage et du vieillissement des couches contenant ces pigments, **la matrice organique dans laquelle ils sont dispersés subit quelques transformations**. Les analyses par FTIR ont permis de montrer que des produits de dégradation des huiles commencent à se former dès le séchage des films. Les principales modifications observées ont lieu au niveau des doubles liaisons C=C des acides gras. Ces mêmes analyses ont révélé que la formation de différents composés – aldéhydes, cétones, esters, alcools, lactones... – est initiée également lors du séchage ; ces espèces sont par la suite davantage présentes dans les échantillons vieillis. Concernant les échantillons historiques, il a été constaté par spectroscopies et imagerie de photoluminescence et μ -FTIR que la matière organique est plus dégradée dans les zones brunes que dans les zones restées vertes.

Les analyses par RPE, FTIR, absorption UV-visible et XAS – en classant les spectroscopies par énergies de photons croissantes – ont montré que **des complexes de Cu^{II} monométallique se forment au cours du mélange avec l'huile et du séchage à partir du complexe bimétallique Cu^I-Cu^{II} de départ**, nommé (A) dans le Chapitre V. Ces modifications sont la conséquence de réactions chimiques entre le pigment et le liant organique. **Des échanges avec les ligands carboxylates contenus dans l'huile peuvent de ce**

fait conduire à la formation de ces nouvelles espèces à base de cuivre sous forme de monomères (H). A partir des données collectées en spectroscopies RPE et d'absorption UV-Visible, il apparaît que la structure des dimères de Cu^{II} (A) survivants ne subit aucune modification détectable sous l'effet du séchage du film.

La lumière a clairement une forte influence sur le phénomène de brunissement. C'est la structure bimétallique des complexes (A) qui, en déplaçant le transfert de charge ligand-métal à basse énergie – 27000 cm⁻¹ – fragilise particulièrement la liaison Cu^{II}-carboxylate sous l'action de la lumière. **Nous proposons que les complexes de Cu^I résultant de la disparition de ligands soient réoxydés par O₂, formant des complexes bimétalliques peroxy (C) dont le transfert de charge est encore plus déplacé vers le visible, donnant ainsi la bande d'absorption vers 22000 cm⁻¹ responsable du brunissement.** Le couplage antiferromagnétique prononcé de ce complexe le rend « silencieux » en RPE. Ainsi, seuls les complexes (A) survivants sont détectés, ce qui résulte en une diminution de leur intensité au cours du brunissement. En pratique, dans le cas d'une œuvre, l'effet de ce mécanisme est plus ou moins prononcé suivant la quantité de lumière reçue et la relative accessibilité de l'oxygène à l'intérieur des couches, influant sur la production des espèces responsables du brunissement.

Ce mécanisme d'altération photo-induite semble avoir une conséquence intéressante. En effet, les complexes de Cu^{II} monométalliques – les monomères (H) – ont un transfert de charge ligand-métal plus lointain dans l'UV que les complexes bimétalliques, et leur peroxydation, par conséquent, ne conduit pas à un déplacement de ce transfert de charge suffisamment dans le visible pour entraîner un brunissement. Ce phénomène peut expliquer l'observation surprenante selon laquelle le pigment le plus stable lors du séchage (acétate de cuivre dans l'huile de lin crue) est le plus instable sous l'action de la lumière, alors que le plus instable lors du séchage (acétate de cuivre dans l'huile de lin cuite) est le plus résistant à l'action de la lumière ; le résinate dans l'huile de lin cuite ayant un comportement intermédiaire. Ceci pourrait se justifier par le fait que **les complexes monométalliques résultant de la destruction des dimères pendant le séchage et entourant ces derniers, serviraient de « pompe à oxygène », protégeant ainsi les dimères (A) contre la peroxydation.** Concernant les échantillons historiques, l'information sur la préparation des pigments et en particulier celle de l'huile, qui ne nous est malheureusement pas accessible, peut être déterminante pour expliquer l'absence de taches brunes dans certains prélèvements d'œuvres historiques, comme dans le cas de l'échantillon provenant de la *Pietà* d'Andrea del Solaro (1503) (Chapitre III).

Dans le cas des échantillons modèles vieillissés naturellement ou thermiquement, on observe une disparition totale ou quasi-totale des dimères (A) et de la transition d-d responsable de la couleur verte, ainsi qu'un élargissement vers le visible de l'absorption de l'huile et des transferts de charge – sans évidence de bande vers 22000 cm⁻¹. Des espèces Cu^{II} monomériques, détectables en RPE, sont cependant encore présentes. La disparition des dimères (A) de départ montre qu'ils se sont tous convertis soit en monomères, soit en complexes peroxy (C), mais aussi en complexes de Cu^I inactifs à la fois en RPE et en absorption optique dans le visible. La modification du spectre d'absorption à haute énergie pourrait alors provenir de la dégradation de l'huile sous l'action des radicaux CH₃[•] générés par la photodégradation des complexes (A).

Nous avons pu le voir, l'étude du mécanisme du brunissement est peu aisée en raison de la **complexité du système pigment/liant.** Celui-ci, soumis aux facteurs environnementaux, est en effet en constante évolution : différentes réactions chimiques, difficiles à reproduire de manière artificielle, sont susceptibles de se produire en son sein.

C. Réversibilité partielle du phénomène de brunissement

Nous avons pu constater l'aggravation de l'altération au cours du temps, par la croissance de la taille des taches brunes même dans l'obscurité, dans quelques cas, et notamment dans celui de l'échantillon 3661 provenant de *l'Arrestation du Christ*, d'Herri Met de Bles (v. 1550) (Chapitre III). Ce phénomène s'explique bien par le mécanisme proposé dans cette thèse. Un retour vers un état original n'a jamais été relevé sur nos prélèvements d'œuvres historiques, du moins sur une échelle de temps de quelques années.

Il est cependant intéressant de mentionner que, pour deux types d'échantillons modèles synthétisés en laboratoire dans le cadre de travaux réalisés au C2RMF, une atténuation de la couleur brune, voire une complète disparition, a pu être observée.

Dans le premier cas, lors de la thèse de C. Santoro [Santoro 2013], il a été remarqué que des échantillons modèles soumis à un vieillissement thermique pendant une courte durée – 3 jours –, qui ont de ce fait brunis, tendent à retrouver une teinte verte deux à quatre semaines plus tard. En revanche, cette réversibilité n'a pas été observée sur les échantillons placés sous étuve pendant une durée plus longue – le traitement se faisant sur un total de 21 jours.

Nous avons de notre côté pu observer ce phénomène de réversibilité sur un échantillon illuminé à 410 nm. En effet, un film constitué d'un mélange de résinate de cuivre et d'huile de lin cuite, présentant une teinte indéniablement brune après illumination pendant 16h, n'était « plus que » d'un vert sombre après conservation pendant 2 mois dans le noir et à l'air libre (Figure C-1).

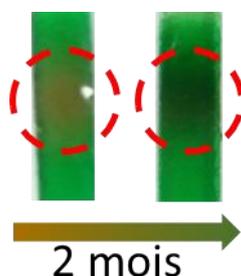


Figure C-1 : Echantillon modèle ResHLC illuminé à 410 nm pendant 16h (à gauche) et après deux mois de conservation dans le noir et à l'air libre (à droite). Le retour du brun à un vert sombre est clairement observable.

Ainsi, sans être un retour à la teinte initiale, la couleur verte est tout de même retrouvée après quelque temps. **Il serait évidemment intéressant de comprendre ce phénomène de réversibilité, dans le but de pouvoir éventuellement l'appliquer aux œuvres historiques.** En considérant le mécanisme auquel nous sommes arrivés à la fin du Chapitre V, nous pourrions en déduire que l'échange de ligands qui mène au brunissement serait partiellement réversible avec échange inverse des ligands peroxy par des ligands carboxylates de l'huile, ce qui ferait disparaître la bande à 22000 cm^{-1} responsable du brunissement.

Le brunissement pourrait ainsi avoir deux composantes, une rapide et réversible (étape 1) et l'autre plus lente et irréversible (étape 2). L'étape 1 est celle qui a été mise en évidence dans le Chapitre V, et qui est liée à la formation du complexe peroxy (C). Elle serait réversible par échange inverse du ligand peroxy par des ligands carboxylates présents dans l'huile. La composante lente et irréversible (étape 2)

résulterait alors de l'altération de l'huile par les réactions produites par les radicaux $\text{CH}_3\cdot$ résultant de la photodégradation des complexes de cuivre.

D. Perspectives à moyen terme : préciser le mécanisme de brunissement

Les caractères réversible aux temps courts et irréversible aux temps longs du brunissement montrent que nous sommes encore loin d'avoir compris l'intégralité du mécanisme. D'autre part, si nous avons montré l'importance de la lumière dans l'apparition du brunissement, l'illumination à une seule longueur d'onde ne peut refléter la réalité. Nous proposons donc de poursuivre ce travail sur plusieurs axes :

- Etudier l'effet de l'illumination à d'autres longueurs d'onde. Par exemple, le complexe peroxy présentant un transfert de charge dans le visible (22000 cm^{-1}), une illumination dans cette transition pourrait également modifier ce complexe. Dans cette hypothèse, le complexe peroxy ne serait alors qu'une étape dans le processus de photodégradation des complexes de Cu^{II} bimétalliques.
- Etudier l'influence de la composition de l'atmosphère – présence ou absence d' O_2 – et de la température dans la cinétique du brunissement.
- Utiliser la modélisation quantique – théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT, par exemple – pour tester nos hypothèses sur la structure et l'évolution des complexes bimétalliques et monométalliques de Cu^{II} et Cu^{I} . Ces calculs permettraient également de comprendre la réactivité des complexes vis-à-vis des carboxylates, de l'oxygène, etc.
- Utiliser la technique du piégeage de spin afin d'étudier par RPE la nature des radicaux à courte durée de vie générés à partir des complexes de Cu^{II} .
- Réaliser des analyses RPE/absorption optique couplées et *in situ*, sous atmosphère contrôlée et température variable, dans le but de capter en temps réel les espèces générées au cours du brunissement.
- Dans le cas des peintures de chevalet dans leur ensemble, envisager l'utilisation de méthodes optiques adaptées, comme la Tomographie par Cohérence Optique (OCT) pour réaliser des constats d'état à l'échelle du tableau et comparer la structure et l'état des couches dans les zones brunies et intactes.

E. Perspectives à plus long terme : pouvoir restaurer les œuvres touchées par le phénomène du brunissement

La conservation des œuvres du patrimoine constitue bien évidemment l'une des priorités des actions de recherche menées dans les laboratoires du Ministère de la Culture. La compréhension du phénomène à l'origine du brunissement doit permettre à terme de proposer des pistes en matière de stratégie de conservation-restauration, pour traiter les œuvres qui contiennent ce type de pigments.

Dans le cas de nombreux matériaux du patrimoine, le restaurateur peut mettre en œuvre différents protocoles pouvant comprendre le nettoyage partiel des couches altérées, et l'application de produits

de protection. **Dans le cas de matériaux « fragiles » comme les couches picturales, il convient de se tourner vers des mesures conservatives.** L'oxygène étant, avec la lumière naturelle, le facteur déterminant qui conduit au changement chromatique, il serait utile de limiter son accessibilité aux zones encore vertes, afin d'empêcher le brunissement de se propager dans une œuvre déjà en partie brunie, ou d'apparaître dans un tableau encore « sain ».

Nous avons constaté dans le cas des échantillons historiques que les couches picturales, analysées par microscope électronique à balayage, sont traversées de fissures qui sont autant de chemins potentiels de diffusion de l'oxygène. **Une solution pourrait consister à appliquer une couche de vernis adapté, qui jouerait un rôle de barrière contre l'oxygène et qui résisterait à la formation de fissures.** L'utilisation d'un vernis a en réalité déjà été suggérée dès le début du XVII^e siècle par Léonard de Vinci ou Turquet de Mayerne (voir Chapitre III). Seulement, les éventuels traitements de restauration subis par les œuvres au cours de leur histoire – parfois sans qu'aucune trace écrite ne soit laissée – ne nous permettent pas de savoir si l'emploi d'un vernis est réellement efficace pour la protection des couches picturales et glacis contenant des pigments verts à base de cuivre.

Une autre solution pourrait consister à développer des traitements visant à restaurer les zones altérées, dans le but de retrouver la couleur initiale des couches brunies. La question de la réversibilité partielle du phénomène de brunissement est ainsi à approfondir. Des couches altérées pourraient être soumises à une atmosphère exempte d'oxygène – par exemple sous azote ou hélium – afin d'éliminer l'oxygène et par conséquent la bande à 22000 cm⁻¹ responsable du brunissement.

Nous avons mis en évidence la présence occasionnelle de chlorures autour des fissures dans les zones brunes des échantillons historiques : le rôle du chlore pourrait être étudié en réalisant par exemple des expériences de photovieillissement de systèmes modèles contenant des chlorures.

Enfin, dans le but de suivre l'évolution du brunissement à partir des premières étapes, il serait utile d'effectuer des tests dans des conditions « muséales ». En soumettant des systèmes modèles aux mêmes conditions de conservation que les œuvres exposées, nous pourrions alors avoir des informations sur les premiers instants du phénomène de brunissement, en temps réel et dans des conditions également « réelles ».

Bibliographie

- ALTAVILLA, C. ET CILIBERTO, E. 2006. Copper resinate; an XPS study of degradation. *Applied Physics A: Materials Science and Processing* 83, 4, 699-703.
- BANCROFT, W.D. ET ROGERS, H.W. 1932. The Colors of the Copper Salts. *The Journal of Physical Chemistry* 37, 8, 1061-1073.
- BANIK, G. 2002. Green copper pigments and their alteration in manuscripts or works of graphic art. In: *Pigments et colorants de l'Antiquité et du Moyen-Âge*. Paris, 89-102.
- BEGUIN, A. 1984. *Dictionnaire technique de la peinture*. Editeur André Béguin, 1338 pages.
- BERTOLOTTI, F., FORNI, A., GERVASIO, G., MARABELLO, D., ET DIANA, E. 2012. Experimental and theoretical charge density of hydrated cupric acetate. *Polyhedron* 42, 1, 118-127.
- BERTRAND, P. 2010. *La spectroscopie de résonance paramagnétique électronique - Fondements*. Editeur EDP Sciences, 422 pages, Grenoble.
- BLEANEY, B. ET BOWERS, K.D. 1952. Anomalous paramagnetism of copper acetate. *Proceedings of the Royal Society of London. Serie A, Mathematical and Physical Sciences* 214, 451-465.
- BÖKE, H., AKKURT, S., ÖZDEMİR, S., GÖKTÜRK, E.H., ET SALTİK, E.N.C. 2004. Quantification of CaCO₃-CaSO₃·0.5H₂O-CaSO₄·2H₂O mixtures by FTIR analysis and its ANN model. *Materials Letters* 58, 723-726.
- BOUST, C. 2019. Calibrage couleur des photographies. *Images scientifiques pour le patrimoine*. <https://copa.hypotheses.org/?p=984>.
- BOYATZIS, S., IOAKIMOGLU, E., ET ARGITIS, P. 2001. UV exposure and temperature effects on curing mechanisms in thin linseed oil films: Spectroscopic and chromatographic studies. *Journal of Applied Polymer Science* 84, 5, 936-949.
- BRAHAM, A., WYLD, M., ET PLESTERS, J. 1978. Bellini's « The Blood of the Redeemer ». *National Gallery Technical Bulletin* 2.
- BROWN, G. ET CHIDAMBARAM, R. 1973. Dinuclear copper (II) acetate monohydrate: a redetermination of the structure by neutron-diffraction analysis. *Acta Crystallographica Section B*; 2393-2403.
- BURROWS, H.D. 1982. The thermal behaviour and spectral properties of some long chain copper (II) carboxylates. *Thermochimica Acta* 52, 121-129.
- CARTECHINI, L., MILIANI, C., BRUNETTI, B.G., ET AL. 2008. X-ray absorption investigations of copper resinate blackening in a XV century Italian painting. *Applied Physics A: Materials Science and Processing* 92, 1, 243-250.

Bibliographie

- CENNINI, C. 1437. *Il Libro dell'arte, ou traité de la peinture - Traduction Victor Mottez*. Paris.
- CENTENO, S.A., GUZMAN, M., YAMAZAKI-KLEPS, A., ET DELLA VEDOVA, C.O. 2004. Characterization by FTIR of the effect of lead white on some properties of proteinaceous binding media. *Journal of the American Institute for Conservation* 43, 139-150.
- CIEŚLA, P., KOCOT, P., MYTYCH, P., ET STASICKA, Z. 2004. Homogeneous photocatalysis by transition metal complexes in the environment. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 224, 1-2, 17-33.
- COHEN, M.D. ET FISCHER, E. 1962. Isobestic points. *Journal of Chemical Society* 0, 3044-3052.
- COLOMBINI, M.P., LANTERNA, G., MAIRANI, A., MATTEINI, M., MODUGNO, F., ET RIZZI, M. 2001. Copper resinate: preparation, characterisation and study of degradation. *Annali di Chimica* 91, 749-757.
- CONTI, C., STRIOVA, J., ALIATIS, I., ET AL. 2014. The detection of copper resinate pigment in works of art: Contribution from Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy* 45, 11-12, 1186-1196.
- COTTE, M., POUYET, E., SALOMÉ, M., ET AL. 2017. The ID21 X-ray and infrared microscopy beamline at the ESRF: status and recent applications to artistic materials. *J. Anal. At. Spectrom.* 32, 3, 477-493.
- DE LA RIE, E.R. 1982a. Fluorescence of Paint and Varnish Layers (Part I). *Studies in conservation* 27, 1-7.
- DE LA RIE, E.R. 1982b. Fluorescence of Paint and Varnish Layers (Part III). *Studies in conservation* 27, 102-108.
- DE LA RIE, R. 1987. The Influence of Varnishes on the Appearance of Paintings. *Studies in Conservation* 32, 1, 1.
- DE LANGLAIS, X. 1959. *La technique de la peinture à l'huile*. Paris. Editeur Flammarion, 640 pages.
- DE MAYERNE, T. 1620. *Pictoria scultoria et qua subalternarum artium*. Edition Audin, Lyon, 167 pages.
- DE PILES, R. 1766. *Elements de peinture pratique*. Editeur Jombert, 496 pages.
- DE VINCI, L. 1811. *Traité de la peinture - Nouvelle édition*. Edition Chez Perlet, Paris, 128 pages.
- DEACON, G.B. ET PHILLIPS, R.J. 1980. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. *Coordination Chemistry Reviews* 33, 227-250.
- DIMKPA, C.O., MCLEAN, J.E., LATTA, D.E., ET AL. 2012. CuO and ZnO nanoparticles: Phytotoxicity, metal speciation, and induction of oxidative stress in sand-grown wheat. *Journal of Nanoparticle Research* 14, 9.
- DOERNER, M. 1949. *The materials of the artist and their use in painting*. Editeur Harcourt, Brace, New York, 435 pages.
- DOMÉNECH-CARBÓ, M.T., BOSCH REIG, F., GIMENO ADELANTADO, J. V., ET PERIZ MARTÍNEZ, V. 1996. Fourier transform infrared spectroscopy and the analytical study of works of art for purposes of diagnosis and conservation. *Analytica Chimica Acta* 330, 2-3, 207-215.

Bibliographie

- DOMENECH-CARBO, M.T., KUCKOVA, S., DE LA CRUZ-CAÑIZARES, J., ET OSETE-CORTINA, L. 2006. Study of the influencing effect of pigments on the photoaging of terpenoid resins used as pictorial media. *Journal of Chromatography A* 1121, 2, 248-258.
- DONNICI, M. 2017. FTIR and Raman analysis of painting mixtures based on copper acetate and resinate - Stage Erasmus.
- DROZDZEWSKI, P. ET BROZYNA, A. 2005. Metal isotope and density functional study of the tetracarboxylatodicopper(II) core vibrations. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 62, 1-3, 703-710.
- EASTAUGH, N. 2008. *Pigment compendium - A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments*. Editeur Routledge, 958 pages.
- EDWARDS, H.G.M., FARWELL, D.W., ET DAFFNER, L. 1996. Fourier-transform Raman spectroscopic study of natural waxes and resins. I. *Spectrochimica Acta - Part A Molecular Spectroscopy* 52, 12 PART A, 1639-1648.
- FIGGIS, B.N. ET MARTIN, R.L. 1956. Magnetic studies with copper(II) salts. Part II. Anomalous paramagnetism and d-bonding in anhydrous and hydrated copper(II) n-alkanoates. *Journal of the Chemical Society* 746, 3837-3846.
- FONT, J., SALVADÓ, N., BUTÍ, S., ET ENRICH, J. 2007. Fourier transform infrared spectroscopy as a suitable technique in the study of the materials used in waterproofing of archaeological amphorae. *Analytica Chimica Acta* 598, 1, 119-127.
- FRANCESCHI, C.M., COSTA, G.A., ET FRANCESCHI, E. 2011. Aging of the paint palette of Valerio Castello (1624-1659) in different paintings of the same age (1650-1655). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 103, 1, 69-73.
- FRANKEL, E.N. 1980. Lipid Oxidation. *Progress in Lipid Research* 19, 1-22.
- FRANQUELO, M.L., DURAN, A., HERRERA, L.K., JIMENEZ DE HARO, M.C., ET PEREZ-RODRIGUEZ, J.L. 2009. Comparison between micro-Raman and micro-FTIR spectroscopy techniques for the characterization of pigments from Southern Spain Cultural Heritage. *Journal of Molecular Structure* 924-926, C, 404-412.
- FRITSCH, E. ET ROSSMAN, G.R. 1987. An Update on Color in Gems. Part 1: Introduction and colors caused by dispersed metal ions. *Gems & Gemology* 23, 3, 126-139.
- GARCIA, P. 1990. *Le métier du peintre*. Editeur Dessain et Tolra, 512 pages.
- GAUR, A., KLYSUBUN, W., NITIN NAIR, N., SHRIVASTAVA, B.D., PRASAD, J., ET SRIVASTAVA, K. 2016. XAFS study of copper(II) complexes with square planar and square pyramidal coordination geometries. *Journal of Molecular Structure* 1118, 212-218.
- GETTENS, R.J. ET STOUT, G.L. 1966. *Painting Materials - A short encyclopaedia*. Editeur D. Van Nostrand Compagny, New York, 333 pages.
- GLAVCHEVA, Z.I., YANCHEVA, D.Y., KANCHEVA, Y.K., VELCHEVA, E.A., ET STAMBOLIYSKA, B.A. 2014. Development of FTIR spectra database of reference art and archaeological materials. *Bulgarian Chemical*

Bibliographie

- Communications 46*, Special Issue A, 164-169.
- GOETGHEBEUR, N. ET KOCKAERT, L. 1980. Le grand Calvaire d'Albert Bouts au Musée des Beaux-Arts de Bruxelles. *Bulletin de l'Institut Royal du Patrimoine Artistique 18*, 5-20.
- GOLDSMITH, J.A. ET ROSS, S.D. 1968. The infra-red spectra of azurite and malachite. *Spectrochimica Acta 24A*, 2131-2137.
- GÓMEZ-ORDÓÑEZ, E. ET RUPÉREZ, P. 2011. Food Hydrocolloids FTIR-ATR spectroscopy as a tool for polysaccharide identification in edible brown and red seaweeds. *Food hydrocolloids 25*, 1514-1520.
- GONZALEZ, V., GOURIER, D., CALLIGARO, T., TOUSSAINT, K., WALLEZ, G., ET MENU, M. 2017. Revealing the origin and history of Lead-white pigments by their photoluminescence properties. *Analytical Chemistry 89*, 5, 2909-2918.
- GUINEAU, B. 2005. *Glossaire des matériaux de la couleur et des termes techniques employés dans les recettes de couleur*. Editeur Brepols, 791 pages.
- GUNN, M., CHOTTARD, G., RIVIERE, E., GIRERD, J.-J., ET CHOTTARD, J.-C. 2002. Chemical reactions between copper pigments and oleoresin media. *Studies in Conservation 47*, 1, 12-23.
- HARCOURT, R.D., SKREZENEK, F.L., ET MACLAGAN, R.G.A.R. 1986. Nonempirical Valence Bond Studies of the Origin of the Antiferromagnetism of Copper(II) Carboxylate Dimers. *Journal of the American Chemical Society 108*, 18, 5403-5408.
- HARLEY, R.D. 1970. *Artist's pigments C. 1600-1835 - Second edition*. Editeur American Elsevier Pub. Co., 230 pages.
- HEYNS, A.M. 1972. The low-temperature infrared spectra of the copper(II) acetates. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 11*, 93-103.
- HIGGINS, H.G., STEWART, C.R.I., ET HARRINGTON, K.J. 1961. Infrared Spectra of Cellulose and Related Polysaccharides. *Journal of Polymer Science 51*, 59-84.
- HU, Z.-S., HSU, S.M., ET WANG, P. SEN. 1992. Tribochemical and Thermochemical Reactions of Stearic Acid on Copper Surfaces Studied by Infrared Microspectroscopy. *Tribology Transactions 35*, 1, 189-193.
- IOAKIMOGLU, E., BOYATZIS, S., ARGITIS, P., FOSTIRIDOU, A., PAPAPANAGIOTOU, K., ET YANNOVITS, N. 1999. Thin-Film Study on the Oxidation of Linseed Oil in the Presence of Selected Copper Pigments. *Chemistry of Materials 11*, 8, 2013-2022.
- JOLIVET, J.-P. 1995. La couleur des solides. *Bulletin de l'Union des Physiciens (Conférence présentée devant la section académique de Lyon de l'Union des Physiciens, Grenoble, Juin 1995) 785*, 99-1028.
- KAMBA, A.S., ISMAIL, M., IBRAHIM, T.A.T., ET ZAKARIA, Z.A.B. 2013. Synthesis and characterisation of calcium carbonate aragonite nanocrystals from cockle shell powder (*Anadara granosa*). *Journal of Nanomaterials*, 1-9.

Bibliographie

- KATO, M., JONASSEN, H.B., ET FANNING, J.C. 1963. *Copper(II) complexes with subnormal magnetic moments*.
- KAU, L.-S., SPIRA-SOLOMON, D.J., PENNER-HAHN, J.E., HODGSON, K.O., ET SOLOMON, E.I. 1987. X-ray absorption edge determination of the oxidation state and coordination number of copper. Application to the type 3 site in *Rhus vernicifera* laccase and its reaction. *Journal of the American Chemical Society* 109, 9, 6433-6442.
- KHEMTHONG, P., PHOTAI, P., ET GRIDANURAK, N. 2013. Structural properties of CuO/TiO₂ nanorod in relation to their catalytic activity for simultaneous hydrogen production under solar light. *International Journal of Hydrogen Energy* 38, 36, 15992-16001.
- KOCHI, J.K. 1967. Mechanisms of Organic Oxidation and Reduction by Metal Complexes. *Science* 155, 3761, 415-424.
- KOCKAERT, L. 1979. Note on the Green and Brown Glazes of Old Paintings. *Studies in conservation* 24, 2, 69-74.
- KOTULANOVÁ, E., SCHWEIGSTILLOVA, J., SVARCOVA, S., ET AL. 2009. Wall Painting Damage By Salts: Causes and Mechanisms. *Acta Research Reports* 18, 18, 27-31.
- KÜHN, H. 1970. Verdigris and Copper Resinate. *Studies in conservation* 15, 12-36.
- KÜHN, H. 1993. Verdigris and Copper Resinate. In: *Artists' Pigments - A Handbook of Their History and Characteristics Vol. 2*. National Gallery of Art, Washington and Archetype Publications, London, 131-158.
- LAURIE, A.P. 1910. *The materials of the painter's craft in Europe and Egypt: from earliest times to the end of the XVIIIth century, with some account of their preparation and use*. Edition T. N. Fouli, London & Edinburgh.
- LAURIE, A.P. 1914. *The pigments and mediums of the old masters*. Editeur Macmillan, 192 pages.
- LAZZARI, M. ET CHIANTORE, O. 1999. Drying and oxidative degradation of linseed oil. *Polymer Degradation and Stability* 65, 303-313.
- LEE, P.A., CITRIN, P.H., EISENBERGER, P., ET KINCAID, B.M. 1981. Extended x-ray absorption fine structure - its strengths and limitations as a structural tool. *Reviews of Modern Physics* 53, 4, 769-806.
- LEYTE, J.C., ZUIDERWEG, L.H., ET VAN REISEN, M. 1968. Spectroscopic study of binuclear copper complexes in aqueous poly(methacrylic acid) solutions. *The Journal of Physical Chemistry* 72, 4, 1127-1132.
- LIU, G., HUANG, Y., QU, X., XIAO, J., YANG, X., ET XU, Z. 2016. Understanding the hydrophobic mechanism of 3-hexyl-4-amino-1, 2,4-triazole-5-thione to malachite by ToF-SIMS, XPS, FTIR, contact angle, zeta potential and micro-flotation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 503, 34-42.
- MADEJOVÁ, J., GATES, W.P., ET PETIT, S. 2017. IR Spectra of Clay Minerals. *Developments in Clay Science* 8, 107-149.
- MALLÉGOL, J., GARDETTE, J.-L., ET LEMAIRE, J. 2000a. Long-term behavior of oil-based varnishes and paints.

Bibliographie

- Photo- and thermooxidation of cured linseed oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 77, 3, 257-263.
- MALLEGOL, J., LEMAIRE, J., ET GARDETTE, J.-L. 2001. Yellowing of Oil-Based Paints. *Studies in conservation* 46, 121-131.
- MALLEGOL, J., LEMAIRE, J., ET GARDETTE, J.-L. 2000b. Drier influence on the curing of linseed oil. *Progress in Organic Coatings* 39, 107-113.
- MANZANO, E., GARCÍA-ATERO, J., DOMINGUEZ-VIDAL, A., AYORA-CAÑADA, M.J., ET CAPITÁN-VALLVEY, F. 2012. Discrimination of aged mixtures of lipidic paint binders by Raman spectroscopy and chemometrics. *Journal of Raman Spectroscopy* 43, 781-786.
- MARX, S., KLEIST, W., ET BAIKER, A. 2011. Synthesis, structural properties, and catalytic behavior of Cu-BTC and mixed-linker Cu-BTC-PyDC in the oxidation of benzene derivatives. *Journal of Catalysis* 281, 1, 76-87.
- MEILUNAS, R.J., BENTSEN, J.G., ET STEINBERG, A. 1990. Analysis of aged paint binders by FTIR spectroscopy. *Studies in conservation* 35, 1, 33-51.
- MELNIK, M. 1982. Study of the relation between the structural data and magnetic interaction in oxo-bridged binuclear copper(II) compounds. *Coordination Chemistry Reviews* 42, 259-293.
- MERIMEE, J.-F.-L. 1830. *De la peinture à l'huile*. Edition Mme Huzard, Paris, 323 pages.
- MERRIFIELD, M. 1849. *Original treatises on the Arts of Painting*. Editeur J. Murray, London, 918 pages.
- MILLS, J.S. ET WHITE, R. 1994. *The Organic Chemistry of Museum Objects*. Editeur Butterworth-Heinemann, Oxford, 206 pages.
- MUSUMECI, A. ET FROST, R.L. 2007. A spectroscopic and thermoanalytical study of the mineral hoganite. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 67, 1, 48-57.
- NAKAMOTO, K. 2009. Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry, 6th Edition. In: *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Editeur John Wiley et Sons, New York, 400 pages.
- NASSAU, K. 1987. The fifteen causes of colour: The physics and chemistry of colour. *Colour Research and application* 12, 1, 4-26.
- OTERO, V., SANCHES, D., MONTAGNER, C., ET AL. 2014. Characterisation of metal carboxylates by Raman and infrared spectroscopy in works of art. *Journal of Raman Spectroscopy* 45, 1197-1206.
- OYMAN, Z.O., MING, W., ET VAN DER LINDE, R. 2005. Oxidation of drying oils containing non-conjugated and conjugated double bonds catalyzed by a cobalt catalyst. *Progress in Organic Coatings* 54, 198-204.
- PEREGO, F. 2005. *Dictionnaire des matériaux du peintre*. Editeur Belin, 895 pages.
- PERNETY, A.J. 1757. *Dictionnaire portatif de peinture, sculpture et gravure*. Editeur Bauche, Paris, 565 pages.

Bibliographie

- PETIT, J., ROIRE, J., ET VALOT, H. 1995. *Des liants et des couleurs*. Editeur Erec, 390 pages.
- PETIT, J., ROIRE, J., ET VALOT, H. 2005. *Encyclopédie de la peinture : formuler, fabriquer, appliquer - Tome 3*. Editeur Erec, 487 pages.
- PORTER, N.A., LEHMAN, L.S., WEBER, B.A., ET SMITH, K.J. 1981. Unified mechanism for polyunsaturated fatty acid autoxidation. Competition of peroxy radical hydrogen atom abstraction, beta-scission, and cyclization. *Journal of the American Chemical Society* 103, 21, 6447-6455.
- RABEK, J.F. 1995. *Polymer Photodegradation*. Editeur Chapman & Hall, 664 pages.
- RADEPONT, M. 2013. Understanding of chemical reactions involved in pigment discoloration, in particular in mercury sulfide (HgS) blackening. Thèse de Doctorat en Physique et Chimie des matériaux, Université d'Anvers, Université Pierre et Marie Curie, Paris.
- RANDALL, J.F. ET JACOT, J. 2003. Is AM1.5 applicable in practice? Modelling eight photovoltaic materials with respect to light intensity and two spectra. *Renewable Energy* 28, 1851-1864.
- ROBINET, L. ET CORBEIL, M. 2003. The Characterization of Metal Soaps. *Studies in conservation* 48, 23-40.
- ROOT, D.E., MAHROOF-TAHIR, M., KARLIN, K.D., ET SOLOMON, E.I. 1998. Effect of Protonation on Peroxo-Copper Bonding: Spectroscopic and Electronic Structure Study of $[\text{Cu}_2((\text{UN-O})(\text{OOH}))_2]^+$. *Inorganic Chemistry* 37, 19, 4838-4848.
- ROSS, P.K., ALLENDORF, M.D., ET SOLOMON, E.I. 1989. Detailed Spectral Studies of Copper Acetate: Excited-State Interactions in Copper Dimers. *Journal of the American Chemical Society* 111, 11, 4009-4021.
- SALVADÓ, N., BUTÍ, S., COTTE, M., CINQUE, G., ET PRADELL, T. 2013. Shades of green in 15th century paintings: Combined microanalysis of the materials using synchrotron radiation XRD, FTIR and XRF. *Applied Physics A: Materials Science and Processing* 111, 1, 47-57.
- SALVADO, N., PRADELL, T., PANTOS, E., ET AL. 2002. Identification of copper-based green pigments in Jaume Huguet's Gothic altarpieces by Fourier transform infrared microspectroscopy and synchrotron radiation X-ray diffraction. *Journal of Synchrotron Radiation* 9, 215-222.
- SAN ANDRES, M., DE LA ROJA, J.M., BAONZA, V.G., ET SANCHO, N. 2010. Verdigris pigment: A mixture of compounds. Input from Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy* 41, 11, 1468-1476.
- SANTORO, C. 2013. Caractérisation de composés hybrides organiques-inorganiques à base de cuivre rencontrés en peinture : étude de leur formation et transformation. Thèse de Doctorat en Chimie, Université de Cergy-Pontoise.
- SANTORO, C., ZARKOUT, K., LE HO, A.S., ET AL. 2014. New highlights on degradation process of verdigris from easel paintings. *Applied Physics A: Materials Science and Processing* 114, 3, 637-645.
- SARODE, P.R., SANKAR, G., ET RAO, C.N.R. 1983. XANES and EXAFS of copper compounds: Studies of copper carboxylates with metal-metal bonds and of the complex formed by Pseudomonas Aeruginosa. *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* 92, 527-542.

Bibliographie

- SCHÖNEMANN, A. ET EDWARDS, H.G.M. 2011. Raman and FTIR microspectroscopic study of the alteration of Chinese tung oil and related drying oils during ageing. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 400, 4, 1173-1180.
- SCOTT, D.A. 2002. *Copper and Bronze in art - Corrosion, Colorants, Conservation*. Editeur Getty Publications, 515 pages.
- SHARMA, A., VARSHNEY, M., PARK, J.-H., HA, T.-K., CHAE, K.-H., ET SHIN, H.-J. 2015. XANES, EXAFS and Photocatalytic investigations on copper oxide Nanoparticles and Nanocomposites. *Royal Society of Chemistry Advances* 41, 18900-18907.
- SHEE, N.K., VERMA, R., KUMAR, D., ET DATTA, D. 2015. On copper-copper bond in hydrated cupric acetate. *Computational and Theoretical Chemistry* 1061, 1-5.
- SHIMIZU, K., MAESHIMA, H., YOSHIDA, H., SATSUMA, A., ET HATTORI, T. 2001. Ligand field effect on the chemical shift in XANES spectra of Cu(II) compounds. *Physical Chemistry Chemical Physics* 3, 5, 862-866.
- SOLOMON, E.I., TUCZEK, F., ROOT, D.E., ET BROWN, C. A. 1994. Spectroscopy of Binuclear Dioxygen Complexes. *Chemical Reviews* 94, 827-856.
- STOLL, S. ET SCHWEIGER, A. 2006. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR. *Journal of Magnetic Resonance* 178, 42-55.
- STRAWN, D.G. ET BAKER, L.L. 2009. Molecular characterization of copper in soils using X-ray absorption spectroscopy. *Environmental Pollution* 157, 10, 2813-2821.
- ŠVARCOVA, S., HRADIL, D., HRADILOVA, J., KOCI, E., ET BEZDICKA, P. 2009. Micro-analytical evidence of origin and degradation of copper pigments found in Bohemian Gothic murals. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 395, 7, 2037-2050.
- SYKORA, J. ET SIMA, J. 1990. Photochemistry of coordination-compounds. *Coordina* 107.
- TANAKA, H., HENNING, J., LUTZ, H.D., ET KLICHE, G. 1987. Infrared and Raman spectra of $\text{CuCl}_2 \cdot 2(\text{H,D})_2\text{O}$ and $\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2(\text{H,D})_2\text{O}$. Vibrational modes, assignment and coupling of the water librations. *Spectrochimica Acta* 43A, 3, 395-400.
- THAKURATA, D.G., KALYAN, A., SEN, R., ET BHATTACHARJEE, R. 2014. Vibrational IR Active Spectra of Copper (II) Chloride and Cobalt (II) Chloride : A Combined Experimental and Theoretical Lie Algebraic Study. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience* 11, 1-5.
- THOMSON, G. 1967. Annual Exposure to Light within Museums. *Studies in conservation* 12, 1, 26-36.
- THOURY, M., ECHARD, J.-P., RÉFRÉGIERS, M., ET AL. 2011. Synchrotron UV - Visible Multispectral Luminescence Microimaging of Historical Samples. *Analytical Chemistry* 83, 1737-1745.
- TUCZEK, F. ET SOLOMON, E.I. 2001. Excited electronic states of transition-metal dimers and the VBCI model : an overview. *Coordination Chemistry Reviews* 219-221, 1075-1112.
- VACULÍKOVÁ, L. ET PLEVOVÁ, E. 2005. Identification of clay minerals and micas in sedimentary rocks. *Acta Geodynamica et Geomaterialia* 2, 2, 167-175.

Bibliographie

- VAN DEN BERG, J.D.J. 2002. Analytical chemical studies on traditional linseed oil paints. Thèse de Doctorat, Université d'Amsterdam.
- VAN DER WEERD, J. 2002. Microspectroscopic Analysis of Traditional Oil Paint. Thèse de Doctorat, Université d'Amsterdam.
- VAN EIKEMA HOMMES, M.H. 2002. Discoloration in Renaissance and Baroque Oil Paintings. Instructions for Painters, theoretical Concepts, and Scientific Data. Thèse de Doctorat, Université d'Amsterdam.
- VAN NIEKERK, J.N. ET SCHOENING, F.R.L. 1953. A new type of copper complex as found in the crystal structure of cupric acetate, $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Acta Crystallographica* 6, 3, 227-232.
- VANDENABEELE, P., WEHLING, B., MOENS, L., EDWARDS, H., DE REU, M., ET VAN HOOYDONK, G. 2000. Analysis with micro-Raman spectroscopy of natural organic binding media and varnishes used in art. *Analytica Chimica Acta* 407, 1-2, 261-274.
- WEXLER, H. 1964. Polymerization of drying oils. *Chemical Reviews* 64, 6, 591-611.
- WOUDHUYSEN-KELLER, R. 1995. Aspects of Painting Technique in the Use of Verdigris and Copper Resinate. In: *Historical Painting Techniques, Materials and Studio Practice*. University of Leiden, the Netherlands, 65-69.
- WOUDHUYSEN-KELLER, R. ET WOULDHUYSEN, P. 1998. Thoughts on the Use of the Green Glaze called « Copper Resinate » and its Colour-changes. In: *Looking Through Paintings: The Study of Painting Techniques and Materials in Support of Art Historical Research*. Archetype Publications, 133-146.
- YANG, J., REGIER, T., DYNES, J.J., ET AL. 2011. Soft X-ray induced photoreduction of organic Cu(II) compounds probed by X-ray absorption near-edge (XANES) spectroscopy. *Analytical Chemistry* 83, 20, 7856-7862.
- ZARKOUT, K. 2013. Etude du vieillissement et de l'altération de pigments organométalliques à base de cuivre - Stage Master de Chimie, Paris Centre.

Liste des figures

Figure I-1 : La Sainte Anne, de Léonard de Vinci (1510) ©C2RMF/Pierre-Yves Duval. Le feuillage de l'arbre à l'arrière-plan a subi un important changement chromatique.....	27
Figure I-2 : Stratigraphie d'une peinture.....	28
Figure I-3 : Etape d'initiation du mécanisme d'oxydation des huiles – formation de radicaux libres. .	32
Figure I-4 : Etapes de formation de radical peroxyde (étape 2) et d'hydroperoxyde (étape 3).	32
Figure I-5 : Réactions de dégradation des hydroperoxydes, menant à la formation des produits de dégradation des huiles.	33
Figure I-6 : Réactions de décomposition des cétones.....	33
Figure I-7 : Cyclisation d'un radical peroxyde.....	34
Figure I-8 : Couplage carbone-carbone de deux radicaux libres.....	34
Figure I-9 : Initiation du mécanisme d'oxydation des huiles, faisant intervenir un catalyseur métallique (ici représenté par le cuivre).	34
Figure I-10 : Utilisation des pigments verts au cours de l'histoire de la peinture [Petit et al. 2005]....	35
Figure I-11 : Préparation de l'acétate de cuivre : à gauche, des tubes de cuivre sont enfermés dans un pot contenant de l'acide acétique ; à droite, après quelques semaines pendant lesquelles le pot était enfoui dans du fumier de cheval, l'acétate de cuivre bleu-vert est récupéré à la surface des tubes de cuivre [Santoro 2013].	37
Figure I-12 : Acétate de cuivre neutre monohydrate.....	38
Figure I-13 : Structure de l'acétate de cuivre monohydrate.....	38
Figure I-14 : Préparation du résinate de cuivre : à gauche, la colophane (en jaune), l'acétate de cuivre (en bleu-vert) et l'essence de térébenthine (dans la casserole) ; à droite, les trois ingrédients mélangés à chaud [Santoro 2013].	39
Figure I-15 : A gauche, acide abiétique. A droite, structure supposée du résinate de cuivre (Ab = ligand abiétate).	40
Figure I-16 : Diagramme d'énergie simplifié des orbitales d d'un ion de transition (l'ion de transition est représenté en vert, les ligands sont en orange).....	42
Figure I-17 : A) Représentation des orbitales d. B) Molécule en symétrie octaédrique, et son orientation dans un repère orthonormé. L'ion de transition est représenté en vert, les ligands sont en orange..	42
Figure I-18 : Diagramme orbitalaire du Cu ^{II} . Les électrons sont représentés par des flèches, le trou électronique par un cercle plein.	43
Figure I-19 : Diagramme simplifié des états électroniques d'un complexe de Cu ^{II} monomérique, représenté en termes de trou électronique. Les flèches rouges matérialisent les transitions optiques dans le domaine du visible ou de la limite visible-UV. la flèche bleue discontinue marque le transfert de charge LMCT dans l'UV Les complexes sont également représentés schématiquement pour indiquer la localisation et la configuration des spins électroniques (L = ligand acétate ou abiétate).	44
Figure I-20 : A) Pieta, ou déposition de croix, de Jean Fouquet (1420-1481), Eglise de Nouans-les-Fontaines ©C2RMF. Des verts au cuivre, utilisés pour le vêtement du vieillard portant le Christ (cadre rouge), se sont altérés. B) Exemple d'échantillon historique non altéré : la couche supérieure est restée verte. Prélèvement effectué sur la Vierge à l'Enfant entre Saint Jean-Baptiste et Sainte Madeleine, de Cosimo (v.1480), Musée des Beaux-Arts, Strasbourg. C) Exemple d'échantillon historique altéré : la	

Liste des figures

couche supérieure est complètement brune. Prélèvement effectué sur le Saint Jean-Baptiste, de Paoluccio (1470-1473), Musée du Petit Palais, Avignon.....	45
Figure I-21 : A. Echantillons de peinture, au 1 ^{er} jour (à gauche) et après 3 mois (à droite). En haut, vert-de-gris neutre ; en bas, vert-de-gris basique. B. Réflectance visible de vert-de-gris neutre (a), vert-de-gris basique (b), résinate de cuivre préparé selon la recette de De Mayerne (c) et résinate de cuivre commercial (d) [Kühn 1993].....	48
Figure I-22 : Mécanisme général du séchage des huiles [Boyatzis et al. 2001].	49
Figure I-23 : Représentation schématique des réactions pouvant avoir lieu dans les couches de peinture et de vernis [Gunn et al. 2002].....	51
Figure I-24 : Spectre d'absorption UV-visible de l'acétate de cuivre dans l'huile de lin, vieilli naturellement et soumis à 21 jours de vieillissement thermique [Santoro 2013]. Le LMCT à 419 nm (23000 cm^{-1}) se décale vers 510 nm (19600 cm^{-1}). Le mélange AchL de référence (non vieilli) est en violet, le mélange AchL vieilli thermiquement est en bleu.....	53
Figure I-25 : Réactions de complexation du dioxygène ; proposition de mécanisme faite par Santoro [Santoro 2013].....	54
Figure II-1 : A gauche, exemple de peinture française : Portrait de Charles VII, de Jean Fouquet (1420-1481), Musée du Louvre, ©C2RMF. A droite, échantillon prélevé à l'emplacement indiqué par la flèche rouge.	60
Figure II-2 : En haut, exemple de peinture italienne : Vierge à l'Enfant entre Saint Jean-Baptiste et Sainte Madeleine, de Piero di Cosimo (v. 1480), Musée des Beaux-Arts de Strasbourg, ©C2RMF. En bas, échantillon prélevé à l'endroit indiqué par la flèche rouge.	61
Figure II-3 : En haut, exemple de peinture de l'école germanique : La discussion avec les rabbins, Retable de Saint Etienne, du Maître d'Uttenheim (1470), Musée Anne de Beaujeu, Moulins, ©C2RMF. En bas, un échantillon prélevé dans le vert des vêtements (localisation précise non indiquée dans le rapport d'analyse datant de 1983).....	61
Figure II-4 : A) Madone de Lorette, Raphaël (1509-1510), Musée Condé, Chantilly, ©C2RMF. Œuvre altérée : le fond contient des verts au cuivre qui ont brunis. B) Sainte Famille, dite « Grande Sainte Famille de François I ^{er} », atelier de Raphaël (1518), Musée du Louvre, Paris, ©C2RMF. Œuvre non altérée : le vêtement vert de la femme à dextre, les teintures du fond ainsi que le carrelage sont constitués de verts au cuivre non altérés.	62
Figure II-5 : A) Vierge à l'Enfant entre Saint Jean Baptiste et Sainte Madeleine, Piero di Cosimo (v. 1480), Musée des Beaux-Arts, Strasbourg, ©C2RMF. B) Echantillon altéré (la couche supérieure est brunie) prélevé à l'emplacement indiqué sur le tableau par le point rouge. C) Echantillon non altéré prélevé à l'emplacement indiqué sur le tableau par le point vert.....	62
Figure II-6 : A) La Sainte Anne, Léonard de Vinci (1510), Musée du Louvre, Paris, ©C2RMF. B) Echantillon altéré (la couche supérieure est brunie), prélevé dans la Sainte Anne, à l'emplacement indiqué par le point rouge dans l'arbre. C) La Sainte Anne, Anonyme (XVI ^e siècle), collection particulière, ©C2RMF. D) Echantillon non altéré, prélevé dans la copie de la Sainte Anne, à l'emplacement indiqué par le point vert dans l'arbre.....	63
Figure II-7 : Schéma du système pigment/liant. R ₁ , R ₂ et R ₃ correspondent à des chaînes carbonées d'acides gras.....	64
Figure II-8 : Frise représentant l'évolution des échantillons, en âge et en complexité.	67
Figure II-9 : Montage des deux microscopes disponibles sur la ligne DISCO. A) Polyphème : microspectroscopie de luminescence. B) Télémios : microscope de luminescence multispectrale plein champ [Thoury et al. 2011].	70

Liste des figures

Figure II-10 : Profils d'intensité de luminescence au cours du temps relevés sur le mélange AcHL_D. Les couleurs noir et rouge correspondent à deux points de mesure différents de l'échantillon. En traits pleins, les profils à $\lambda_{\text{émission}} = 420 \text{ nm}$; en pointillés, les profils à $\lambda_{\text{émission}} = 530 \text{ nm}$	71
Figure II-11 : A) Schéma de projection du moment cinétique S sur l'axe du champ B_0 . B) Schéma d'illustration de l'effet Zeeman, avec $S = 1/2$. C) Tracé de l'absorption ayant lieu à la résonance, représentant une transition RPE.	74
Figure II-12 : Schéma illustrant l'élargissement d'une raie causé par l'existence de champs locaux autour du champ extérieur. La raie orange est la raie totale, somme de toutes les raies noires.	77
Figure II-13 : Schéma illustrant l'élargissement d'une raie causé par les effets de désordre, qui se traduisent par une distribution de champs de résonance pour une orientation (θ, ϕ) donnée de B_0 par rapport aux axes moléculaires. La raie orange est la raie totale, somme des raies noires.	77
Figure II-14 : Schéma de principe d'un spectromètre RPE [Bertrand 2010].	78
Figure II-15 : Effet de la modulation du champ magnétique sur le signal d'absorption [Bertrand 2010].	79
Figure II-16 : Diagramme des orbitales d d'un complexe monométallique de Cu^{II} (configuration $3d^9$) pour quelques géométries.	79
Figure II-17 : A) Variations en bande X ($\approx 9.5 \text{ GHz}$) de B_0 en fonction de l'angle θ entre B_0 et l'axe de symétrie du complexe mononucléaire de Cu^{2+} , pour les quatre raies dues aux quatre valeurs possibles de m_l . B) Spectre RPE correspondant, où les quatre raies sont visibles à la fois dans la partie parallèle et la partie perpendiculaire du signal de monomère.	81
Figure II-18 : A) Schéma simplifié d'un complexe bimétallique de Cu^{2+} permettant le calcul du spin total. B) Levée de dégénérescence des niveaux d'énergie, menant aux deux états singulet ($S = 0$) et triplet ($S = 1$).	82
Figure II-19 : Diagramme des niveaux d'énergie, en champ nul (au centre) et en fonction du champ B_0 (à droite). Les flèches rouges représentent les transitions RPE, suivant les conditions de résonance ($\Delta m_s = \pm 1$).	84
Figure II-20 : RPE du complexe bimétallique de Cu^{II} . A) Variations des transitions RPE en bande X ($\approx 9.5 \text{ GHz}$) en fonction de l'angle θ entre B_0 et l'axe de symétrie. B) Spectre RPE expérimental en bande X. C) Variations des transitions RPE en bande Q ($\approx 34 \text{ GHz}$). D) Spectre RPE expérimental en bande Q.	84
Figure II-21 : Schéma de principe de l'absorption des rayons X.	86
Figure II-22 : Exemple de spectre XAS, composé des régions XANES et EXAFS.	86
Figure II-23 : Schéma illustrant le phénomène de diffusion multiple. L'atome absorbant est représenté en gris. Les atomes voisins sont en blanc et le photoélectron en noir.	87
Figure II-24 : Schéma illustrant le phénomène de diffusion simple d'un photoélectron. L'atome absorbant est représenté en gris. Les atomes voisins sont en blanc et le photoélectron en noir.	88
Figure II-25 : Schéma du montage de la ligne ID21 [Cotte et al. 2017].	89
Figure II-26 : Spectres XANES enregistrés en un point de l'échantillon historique 3502. L'accumulation de plusieurs spectres en un même point permet d'observer la croissance d'un pic vers 8985 eV . A droite, agrandissement de ce pic, attribué à la formation de Cu^{I}	91
Figure II-27 : Evolution de l'absorption à $E = 8985.7 \text{ eV}$ au cours du temps. En noir, sans atténuateur ; en rouge, avec un atténuateur Al $100 \mu\text{m}$; en bleu avec un atténuateur Ti $25 \mu\text{m}$. Les pointillés indiquent le temps nécessaire à l'acquisition d'un spectre, et l'intensité du pic de $\text{Cu}(\text{I})$ formé correspondant.	91
Figure II-28 : A) Image au microscope optique d'une partie de l'échantillon 3661. B) Cartographie XRF du cuivre. Les couleurs représentent la concentration en cuivre : de bleu – faible concentration – à rouge – forte concentration. C) Image au MEB/EDS de la zone encadrée des images A) et B). Les flèches indiquent les emplacements pour lesquels la composition est connue, correspondant à une zone verte	

Liste des figures

ou rouge de la cartographie B). D) Spectre XRF du point de la zone « rouge » marqué par la flèche sur l'image C). E) Tableau récapitulatif des données concernant le cuivre, extraites au cours des différentes étapes du protocole.	93
Figure II-29 : Spectres XANES d'une zone orange de l'échantillon 3661. En bleu, le spectre avant correction d'autoabsorption ; en rouge, le spectre après correction.....	94
Figure III-1 : A) Exemple d'un échantillon historique dont la couche de verts au cuivre est totalement altérée : Pietà de Villeneuve-lès-Avignon, d'Enguerrand Quarton (v. 1455), Musée du Louvre. La couche de verts au cuivre a une épaisseur de 50 µm. B) et C) Exemples d'échantillons historiques dont les couches de verts au cuivre n'ont subi aucune altération. B) Sainte Famille, dite « Grande Sainte Famille de François I ^{er} », de l'atelier de Raphaël et Giulio Romano (1518), Musée du Louvre. L'épaisseur de la couche de verts au cuivre est 60 µm. C) Pietà, d'Andrea Solario (1503), Musée du Louvre. Les trois couches de verts au cuivre ont pour épaisseur, de la couche inférieure à la couche supérieure, de 35, 10 et 15 µm.	100
Figure III-2 : Exemples d'échantillons historiques dont les couches de verts sont altérées seulement en partie. Les zones altérées, sous forme de taches brunes, sont indiquées par les flèches rouges. A) La flagellation, Retable de Saint Etienne, du Maître d'Uttenheim (1470), Musée Anne de Beaujeu, Moulins. L'épaisseur de la couche concernée est de 25 µm. B) Pietà, ou déposition de croix, de Jean Fouquet (1420-1481), Eglise de Nouans-les-Fontaines. La couche altérée partiellement a une épaisseur de 25 µm. C) Vierge de la Pitié, Puy d'Amiens, Anonyme (1503), Thermes de Cluny, Musée national du Moyen-Âge, Paris. La couche de verts au cuivre a une épaisseur de 40 µm.	101
Figure III-3 : Répartition des échantillons altérés selon la configuration de leurs couches. La couche S-1 est la couche sous-jacente à la couche superficielle. « Pas de couche S-1 » signifie que l'échantillon ne possède qu'une seule couche contenant des verts au cuivre (la couche de surface).	101
Figure III-4 : Répartition de toutes les couches contenant des verts au cuivre des 54 échantillons, en fonction de leur épaisseur et de leur état d'altération. Les couches totalement altérées sont au nombre de 19, 21 sont partiellement altérées et 70 ne sont pas du tout altérées.....	102
Figure III-5 : Pietà, ou déposition de croix, de Jean Fouquet (1420-1481), Eglise de Nouans-les-Fontaines. A) Image au microscope optique d'un échantillon de ce tableau. B) Image MEB-FEG du même échantillon. Les flèches indiquent les fissures le long desquelles se propage le brunissement : en rouge, les fissures où le brunissement est déjà avancé ; en orange, celles où le brunissement est seulement superficiel.	103
Figure III-6 : A) Image au microscope optique d'un échantillon du Portrait de Charles VII, de Jean Fouquet (1420-1481), Musée du Louvre. La couche supérieure indiquée par la flèche blanche est une couche de glaucis au résinate de cuivre, complètement brunie. B) Image MEB-FEG du même échantillon. C) Agrandissement de la zone encadrée en rouge de B). Les flèches rouges indiquent les fissures présentes au sein de la couche complètement altérée de résinate de cuivre.	104
Figure III-7 : Exemples d'échantillons dans lesquels se trouvent du blanc de plomb et/ou du jaune de plomb et d'étain. A) Saint Jean-Baptiste, de Luca di Paolo di Niccolo Paoluccio (1470-1473), Musée du Petit Palais, Avignon. La couche 2 contient à la fois des verts au cuivre et du jaune de plomb et d'étain. B) Apparition de Gamaliel au prêtre Lucien, Retable de Saint Etienne, du Maître d'Uttenheim (1470), Musée Anne de Beaujeu, Moulins. La couche 3 est un mélange de grains de vert au cuivre, de jaune de plomb et d'étain et de blanc de plomb. C) Jeune Saint à l'épée, Deux Saints, de Niccolo da Foligno (1477-1480), Musée du Petit Palais, Avignon. L'échantillon est composé d'une couche appliquée en deux sous-couches : la partie 1 est plus riche en vert au cuivre, et la partie 2 est plus riche en jaune de plomb et d'étain (la composition de l'échantillon est détaillée dans le Tableau III-3 : « Deux Saints, Da Foligno, Ech1 »).	105

Liste des figures

Figure III-8 : A) Sainte Catherine d’Alexandrie, de Marco d’Oggiono (v. 1467-1524), Direction des Monuments Historiques, Paris, ©C2RMF. B) Echantillon prélevé dans la palme dont la couche 5, contenant un mélange de verts au cuivre, de blanc de plomb et d’ocres, a complètement bruni. Les couches voisines 3 et 4 sont composées de blanc de plomb et d’azurite.	106
Figure III-9 : Composition moyenne des couches de quelques échantillons du corpus. Les valeurs, données en pourcentages, ont été obtenues par analyse ponctuelle au MEB/EDS. Elles sont disponibles dans le Tableau III-3. Les barres d’erreur sont données seulement dans le cas où l’écart-type est supérieur à 0.5. Les indices à droite de chaque colonne indiquent le nombre de pointés effectués pour chaque échantillon. Les numéros de figure mentionnés sous les titres des œuvres renvoient à l’image au microscope optique de l’échantillon correspondant.	107
Figure III-10 : Echantillon provenant de la Pietà, ou déposition de croix, coupe 3454. A) Image au microscope optique de l’échantillon. B) Image au FEG-MEB/EDS du même échantillon. C) Cartographie FEG-MEB/EDS de la zone marquée d’un rectangle rouge. Le cuivre est en vert, le plomb en bleu, le chlore en rouge et le calcium en jaune.	109
Figure III-11 : Echantillon provenant de l’Arrestation du Christ, coupe 3661. A) Image au microscope optique de l’échantillon. B) Image au FEG-MEB/EDS du même échantillon. C) Cartographie FEG-MEB/EDS de la zone altérée marquée d’un rectangle rose. Courant : 1.70 nA ; nombre de coups total : 666501120. D) Cartographie FEG-MEB/EDS de la zone altérée marquée d’un rectangle brun. Courant : 1.70 nA ; nombre de coups total : 585302016. E) Cartographie FEG-MEB/EDS de la zone altérée marquée d’un rectangle vert. Le cuivre est en vert, le plomb en bleu, le chlore en rouge et le calcium en jaune. Les flèches rouges et noires indiquent la présence des fissures.....	110
Figure III-12 : Echantillon provenant de la Pietà, ou déposition de croix (Fouquet), coupe 3453. A) Image au microscope optique de l’échantillon. B) Image au FEG-MEB/EDS du même échantillon. C) Cartographie FEG-MEB/EDS de la zone marquée d’un rectangle rouge. Le cuivre est en vert, le plomb en bleu, le chlore en rouge et le calcium en jaune. Courant : 1.70 nA ; nombre de coups total : 452788224. Les flèches rouges et noire indiquent l’emplacement de la fissure dans la cartographie.	112
Figure III-13 : Arrestation du Christ, d’Herri Met de Bles (v. 1550), Musée des arts décoratifs, Paris. A) Dessin d’un échantillon de ce tableau au moment de son prélèvement en 1981 (Rapport d’analyse n° 1437b, ©C2RMF). Dans le rapport d’analyse n’est faite aucune mention de tache brune, seulement de l’altération des couches 4 et 5 de glacis au résinate de cuivre. B) Image au microscope optique de ce même échantillon en 2012. C) Image au microscope optique de ce même échantillon en 2016. La taille des taches brunes est indiquée sur chacune des images B et C.	115
Figure III-14 : Noli me tangere, d’Agnolo Bronzino (v. 1560), Musée du Louvre, Paris, ©C2RMF. Les flèches indiquent l’emplacement des prélèvements.	116
Figure III-15 : Echantillons de Noli me tangere, d’Agnolo Bronzino. A) Echantillon prélevé dans la zone dissimulée par le cadre. B) Echantillon prélevé dans la zone non protégée par le cadre. On remarque l’usure plus importante des couches de vert au cuivre de l’échantillon B) que de celles de A), qui ne se traduit pas ici par un brunissement de l’échantillon non protégé mais par un assombrissement des couches de vert au cuivre.....	116
Figure III-16 : Madone de Lorette, de Raphaël (1509-1510), ©C2RMF.	117
Figure III-17 : A) Madone de Lorette, de Raphaël, ©C2RMF. Le point rouge indique l’emplacement du prélèvement 2068. B) Image au microscope optique de l’échantillon 2068. Les couches sont numérotées de 1 à 8 ; leur description est faite dans le Tableau III-7.	118
Figure III-18 : A) Madone de Lorette, de Raphaël, ©C2RMF. Le point rouge indique l’emplacement du prélèvement 2077. B) Image au microscope optique de l’échantillon 2077. C) Image au MEB-FEG/EDS du même échantillon. Les couches sont numérotées de 1 à 8 ; leur description est faite dans le Tableau III-8. La flèche rouge indique la présence de fissure.	119

Liste des figures

Figure III-19 : Image au microscope optique de l'échantillon 2077 après polissage.	120
Figure III-20 : A) Copie de la Madone de Lorette, Anonyme, ©C2RMF. Photographie prise avant restauration. Le point rouge indique l'emplacement du prélèvement 3502. B) Image au microscope optique de l'échantillon 3502. Les couches sont numérotées de 1 à 3 ; leur description est faite dans le Tableau III-10.	121
Figure III-21 : A) Pietà, ou déposition de croix, de Fouquet, ©C2RMF. Le point rouge indique l'emplacement du prélèvement 3453. B) Image au microscope optique de l'échantillon 3453. C) Image au MEB-FEG/EDS du même échantillon. Les couches sont numérotées de 1 à 5 ; leur description est faite dans le Tableau III-11. Les flèches rouges indiquent la présence de fissures.	122
Figure III-22 : Image au microscope optique de l'échantillon 3453 après polissage.	123
Figure III-23 : A) Arrestation du Christ, de Herri Met de Bles, ©C2RMF. Le point rouge indique l'emplacement du prélèvement 3661. B) Image au microscope optique de l'échantillon 3661. C) Image au MEB-FEG/EDS du même échantillon. Les couches sont numérotées de 1 à 5 ; leur description est faite dans le Tableau III-12. Les flèches rouges indiquent la présence de fissures.	123
Figure III-24 : Image au microscope optique de l'échantillon 3661 après polissage.	124
Figure III-25 : A) La Sainte Anne, de Léonard de Vinci, ©C2RMF. Le point rouge indique l'emplacement du prélèvement 17135. B) Image au microscope optique de l'échantillon 17135. C) Image au MEB/EDS du même échantillon. Les couches sont numérotées de 1 à 3 ; leur description est faite dans le Tableau III-13. La flèche rouge indique la présence de fissure.	125
Figure III-26 : A) Spectres μ FTIR-ATR extraits de la couche de préparation de chaque échantillon historique. Les bandes caractéristiques du blanc de plomb sont celles dont la position est indiquée. B) Image au microscope optique de l'échantillon 3661, pour lequel a été détecté du blanc de plomb dans la couche de préparation blanche. C) Cartographie μ FTIR-ATR fausses couleurs de la bande à 1383 cm^{-1} de l'échantillon 3661. D) Image au microscope optique de l'échantillon 3453, pour lequel a également été détecté du blanc de plomb dans la couche de préparation blanche. E) Cartographie μ FTIR-ATR fausses couleurs de la bande à 1398 cm^{-1} de l'échantillon 3453.	126
Figure III-27 : A) Spectre μ FTIR-ATR du grain entouré en bleu, correspondant à de la malachite. B) Image au microscope optique de l'échantillon 3453. C) Cartographie μ FTIR-ATR en fausses couleurs de la bande à 1492 cm^{-1} du même échantillon. Les taches orange, dont certaines sont entourées en rouge et bleu, correspondent aux grains de malachite dispersés dans les couches de verts au cuivre.	127
Figure III-28 : A) Spectre μ FTIR-ATR d'une zone contenant des polysaccharides, dont les bandes caractéristiques sont indiquées. B) Image au microscope optique de l'échantillon 2077, duquel provient le spectre A, dont l'emplacement est cerclé de rouge.	128
Figure III-29 : A) Spectres FTIR des zones brunes des échantillons historiques dans lesquels a été identifié du carbonate de calcium. B) Spectre FTIR de carbonate de calcium de référence [Böke et al. 2004].	128
Figure IV-1 : Représentation de deux dimères d'acétate de cuivre. La plus courte distance Cu-Cu interdimère (5.22 \AA) est matérialisée par le cercle pointillé vert. Cette représentation a été obtenue d'après les données cristallographiques de la référence [Brown et Chidambaram 1973].	134
Figure IV-2 : A) Acétate de cuivre. B) Résinate de cuivre séché.	135
Figure IV-3 : Mélanges pigment-huile, séchés 10 mois et après différents traitements. NV = naturellement vieilli pendant 5 ans ; D = illuminé à 410 nm pendant 16h à l'aide d'une diode électroluminescente, la zone illuminée est cerclée en rouge ; Th = vieilli thermiquement pendant 21 jours à 60°C sous vide puis naturellement à l'air libre et dans le noir pendant 5 ans.	136
Figure IV-4 : Position des mélanges en fonction de leurs coordonnées colorimétriques a^* et b^* . En noir AchL, en rouge AchLC, en bleu ResHL et en vert ResHLC. Les croix représentent les pigments seuls, les carrés correspondent aux mélanges séchés 10 mois, les ronds aux mélanges vieillis naturellement (NV),	

Liste des figures

les étoiles aux mélanges illuminés à 410 nm (D) et les triangles aux mélanges vieillis thermiquement (Th).	137
Figure IV-5 : Spectres de luminescence des huiles (séchée 10 mois en traits pleins ; vieillie thermiquement en tirets) : en rouge l'huile de lin crue, en rose l'huile de lin cuite. Le spectre bleu correspond à la luminescence de l'acétate de cuivre.	138
Figure IV-6 : Spectre de luminescence des mélanges AchL (en trait plein noir) et ResHL (en pointillés noirs) séchés 10 mois. Les spectres de l'acétate de cuivre seul (en trait plein gris), du résinate de cuivre seul (en pointillés gris) et de l'huile de lin crue séchée 10 mois (en orange) ont été ajoutés pour référence.	139
Figure IV-7 : Spectres de luminescence des pigments seuls (en bleu) et des mélanges séchés 10 mois (en vert), illuminés à 410 nm (en rouge) et vieillis thermiquement (en brun). A gauche le mélange AchL, à droite le mélange ResHL.	140
Figure IV-8 : A) Image au microscope optique de l'échantillon 2068 (Madone de Lorette, échantillon non altéré). B) Image de photoluminescence en fausses couleurs RGB du même échantillon, enregistrée pour une excitation à $\lambda_{exc} = 280$ nm ; les couleurs bleu, vert et rouge correspondent respectivement aux filtres de détection 412-438 nm, 499-529 nm et 641-708 nm.	141
Figure IV-9 : A) Image au microscope optique de l'échantillon 3453 (Pietà, ou déposition de croix, échantillon partiellement altéré). B) Image de photoluminescence en fausses couleurs RGB du même échantillon, enregistrée pour une excitation à $\lambda_{exc} = 280$ nm ; les couleurs bleue, verte et rouge correspondent respectivement aux filtres de détection 412-438 nm, 499-529 nm et 641-708 nm. .	142
Figure IV-10 : Spectres de luminescence des deux échantillons historiques partiellement altérés. En rouge les spectres acquis dans des zones altérées, et en vert ceux de zones non altérées. La longueur d'onde d'excitation est $\lambda_{exc} = 280$ nm.	142
Figure IV-11 : Spectres FTIR-ATR du mélange AchL séché 10 mois (en noir). Les spectres FTIR de l'acétate de cuivre seul (en gris) et de l'huile de lin crue séchées 10 mois (en orange) ont été ajoutés pour référence. En bas à gauche, agrandissement de la région [1350 cm^{-1} ; 1850 cm^{-1}], contenant notamment les bandes caractéristiques des carboxylates de cuivre. A droite, agrandissement de la région [400 cm^{-1} ; 800 cm^{-1}] contenant les éventuelles bandes des liaisons Cu-O.	144
Figure IV-12 : Spectre FTIR-ATR du mélange ResHL séché 10 mois (en noir). Les spectres FTIR du résinate de cuivre seul (en gris) et de l'huile de lin crue (en orange) ont été ajoutés pour référence. En bas à gauche, agrandissement de la région [1350 cm^{-1} ; 1850 cm^{-1}], contenant notamment les bandes caractéristiques des carboxylates de cuivre. A droite, agrandissement de la région [400 cm^{-1} ; 800 cm^{-1}] contenant les éventuelles bandes des liaisons Cu-O.	146
Figure IV-13 : Spectres Raman du mélange AchL séché 10 mois (en noir). Les spectres de l'acétate de cuivre seul (en gris) et de l'huile de lin crue séchée 10 mois (en orange) ont été ajoutés pour référence.	147
Figure IV-14 : Spectres Raman du mélange ResHL séché 10 mois (en noir). Les spectres du résinate de cuivre seul (en gris) et de l'huile de lin crue (en orange) ont été ajoutés pour référence. Les bandes attribuées au pigment sont en bleu.	148
Figure IV-15 : Spectres FTIR-ATR du mélange AchL séché (en vert), illuminé à 410 nm (en rouge), vieilli naturellement (« zone verte » en vert kaki, « zone jaune » en orange) et vieilli thermiquement (en brun). Le spectre de l'huile de lin crue séchée est rappelé en gris. En bas à gauche, agrandissement de la région [1350 cm^{-1} ; 1850 cm^{-1}], contenant notamment les bandes caractéristiques des carboxylates de cuivre. A droite, agrandissement de la région [400 cm^{-1} ; 850 cm^{-1}] contenant les éventuelles bandes des liaisons Cu-O.	150
Figure IV-16 : Spectres FTIR-ATR du mélange ResHL séché (en vert), vieilli naturellement (en orange) et vieilli thermiquement (en brun). Le spectre de l'huile de lin crue séchée est rappelé en gris. En bas à gauche, agrandissement de la région [1350 cm^{-1} ; 1850 cm^{-1}], contenant notamment les bandes	

Liste des figures

caractéristiques des carboxylates de cuivre. A droite, agrandissement de la région [400 cm^{-1} ; 850 cm^{-1}] contenant les éventuelles bandes des liaisons Cu-O.	152
Figure IV-17 : Spectres FTIR-ATR du mélange ResHLC séché (en vert), illuminé à 410 nm (en rouge), vieilli naturellement (en orange) et vieilli thermiquement (en brun). Agrandissement de la région [1350 cm^{-1} ; 1850 cm^{-1}], contenant notamment les bandes caractéristiques des carboxylates de cuivre. Le spectre de l'huile de lin crue séchée est rappelé en gris.	153
Figure IV-18 : Spectres Raman du mélange AchL séché 10 mois (en vert), vieilli naturellement (en orange, la « zone jaune » ; en vert kaki, la « zone verte ») et vieilli thermiquement (en brun). Le spectre de l'huile de lin crue séchée est en gris.	155
Figure IV-19 : Spectres μ FTIR-ATR des zones vertes des échantillons historiques. En bas, agrandissement de l'intervalle [1825 cm^{-1} ; 1340 cm^{-1}]. Au moins un spectre représentatif est sélectionné par échantillon. Le spectre de l'huile de lin crue vieillie naturellement est rappelé en noir.	156
Figure IV-20 : Spectres μ FTIR-ATR des zones brunes des échantillons historiques. En bas, agrandissement de l'intervalle [1825 cm^{-1} ; 1340 cm^{-1}]. Le spectre de l'huile de lin crue vieillie naturellement est rappelé en noir.	157
Figure IV-21 : Spectres μ FTIR-ATR de la zone brune de l'échantillon 2077. Les bandes intenses, attribuées à l'huile, et dont la position est indiquée, semblent indiquer que la couche brune correspond davantage à un vernis altéré qu'à des verts au cuivre qui auraient bruni.	158
Figure IV-22 : Répartition des deux groupes de spectres « V1 » (bande à 1585 cm^{-1}) et « V2 » (bande à 1555 cm^{-1}) dans les zones vertes des échantillons historiques. A) Image au microscope optique de l'échantillon 3661. B) Cartographie μ FTIR-ATR fausses couleurs de la bande à 1585 cm^{-1} de l'échantillon 3661. C) Cartographie μ FTIR-ATR fausses couleurs de la bande à 1555 cm^{-1} de l'échantillon 3661. D) Image au microscope optique de l'échantillon 2077. E) Cartographie μ FTIR-ATR fausses couleurs de la bande à 1585 cm^{-1} de l'échantillon 2077. F) Cartographie μ FTIR-ATR fausses couleurs de la bande à 1555 cm^{-1} de l'échantillon 2077.	159
Figure IV-23 : Premier groupe de spectres μ FTIR-ATR des zones vertes des échantillons historiques (groupe « V1 »), caractérisé par la bande fine et intense des carboxylates de cuivre à 1585 cm^{-1} . Un seul spectre représentatif est sélectionné par échantillon. En bas, agrandissement de la région [1300 cm^{-1} ; 1750 cm^{-1}], contenant les bandes caractéristiques des carboxylates de cuivre.	160
Figure IV-24 : Deuxième groupe de spectres μ FTIR-ATR des zones vertes des échantillons historiques (« V2 »), pour lequel la bande à 1555 cm^{-1} est plus large et intense que celle à 1585 cm^{-1} . Un seul spectre représentatif est sélectionné par échantillon. En bas, agrandissement de la région [1300 cm^{-1} ; 1750 cm^{-1}], contenant les bandes caractéristiques des carboxylates de cuivre.	162
Figure IV-25 : Spectres μ FTIR-ATR des zones brunes des échantillons historiques, dont la particularité est la présence simultanée d'un massif de bandes autour de 1600 cm^{-1} , d'une bande large et intense vers 1030 cm^{-1} et d'une bande fine à 872 cm^{-1} . Un seul spectre représentatif est sélectionné par échantillon.	164
Figure IV-26 : A) Image au microscope optique de l'échantillon partiellement altéré 3453. B) Cartographie μ FTIR-ATR de la région [1585 cm^{-1} ; 1635 cm^{-1}] du même échantillon. C) Image au microscope optique de l'échantillon partiellement altéré 3661. D) Cartographie μ FTIR-ATR de la région [1585 cm^{-1} ; 1635 cm^{-1}] du même échantillon. Les zones altérées sont indiquées par les cercles pointillés, correspondant aux zones les plus intenses des cartographies.	164
Figure IV-27 : A) Spectres FTIR des zones brunes des échantillons 3661, 3453 et 17135. La bande assez intense vers 1601 cm^{-1} pourrait être due à des chlorures de cuivre. Celle située entre 980 et 1070 cm^{-1} selon les échantillons pourrait être attribuée à la présence d'argiles. Deux spectres sont présentés par échantillon. B) Image au microscope optique de l'échantillon 3661. Le rectangle bleu représente la zone cartographiée au FEG-MEB/EDS, les deux étoiles rouges correspondent à l'emplacement des	

Liste des figures

spectres présentés en A). C) Cartographie FEG-MEB/EDS de la zone encadrée en bleu de l'échantillon 3661. Courant : 1.70 nA ; nombre de coups total : 666501120. D) Image au microscope optique de l'échantillon 3453. Le rectangle violet représente la zone cartographiée au FEG-MEB/EDS, les deux étoiles rouges correspondent à l'emplacement des spectres présentés en A). E) Cartographie FEG-MEB/EDS de la zone encadrée en violet de l'échantillon 3453. Courant : 1.70 nA ; nombre de coups total : 452788224.	165
Figure IV-28 : A) Spectres XAS de l'acétate de cuivre (en bleu), de la cuprite (rouge) et de la ténorite (vert). Ces deux derniers sont donnés à titre de références pour des espèces Cu ^I et Cu ^{II} respectivement. B) Agrandissement de la région du pré-pic et du seuil. C) Dérivée du signal d'absorption de la région du pré-pic et du seuil. La ligne pointillée marque l'emplacement de l'épaulement X.	168
Figure IV-29 : Spectres XAS de l'acétate (en bleu) et du résinate de cuivre (en rouge). L'encart correspond à l'agrandissement de la région du pré-pic et du seuil. A droite, le spectre dérivé de l'absorption dans la zone du pré-pic et du seuil.	169
Figure IV-30 : Spectres XAS des mélanges pigment/huile séchés, à base d'acétate de cuivre (en haut) et à base de résinate de cuivre (en bas). Pour chaque cas, en rouge le mélange pigment/huile de lin crue, en vert le mélange pigment/huile de lin cuite, et en bleu le pigment seul. A droite, agrandissement de la zone allant du pré-pic à la raie blanche. L'encart correspond à la dérivée du signal d'absorption de la région du pré-pic et du seuil.	170
Figure IV-31 : Spectres XAS du mélange AcHL séché (en bleu), vieilli naturellement (NV, en rouge), illuminé à 410 nm (D, en vert) et vieilli thermiquement (Th, en violet). L'encart correspond à l'agrandissement de la zone du pré-pic et du seuil.	172
Figure IV-32 : Spectres XAS du mélange ResHL séché (en bleu), vieilli naturellement (NV, en rouge), illuminé à 410 nm (D, en vert) et vieilli thermiquement (Th, en violet). L'encart correspond à l'agrandissement de la région du pré-pic et du seuil.	172
Figure IV-33 : Spectres XAS des zones vertes des échantillons 3453 et 3661, comparés au spectre d'une zone verte du mélange AcHL vieilli naturellement (NV). A droite, agrandissement de la région du pré-pic et du seuil.	174
Figure IV-34 : Comparaison des spectres XAS des zones vertes et brunes des échantillons historiques 3453 et 3661. A droite, agrandissement de la région du pré-pic et du seuil.	175
Figure V-1 : Représentation de deux dimères d'acétate de cuivre neutre monohydrate. Le cercle vert pointillé indique la distance la plus courte entre deux dimères (5.22 Å). Cette représentation a été obtenue d'après les données cristallographiques de la référence [Brown et Chidambaram 1973]. .	184
Figure V-2 : Spectres RPE expérimentaux (en noir) et simulés (en rouge) en bandes X et Q de l'acétate de cuivre, ainsi que les variations théoriques de la position des raies RPE en fonction de l'angle θ entre le champ magnétique B_0 et l'axe de symétrie du complexe binucléaire de Cu ^{II} (voir Chapitre II pour davantage d'explications). A) Variations angulaires théoriques en bande X. B) Spectres en bande X (9.39 GHz). C) Variations angulaires théoriques en bande Q. D) Spectres en bande Q (34.24 GHz)..	186
Figure V-3 : Spectres RPE expérimentaux (en noir) et simulés (en rouge) en bandes X et Q du résinate de cuivre, ainsi que les variations théoriques de la position des raies RPE en fonction de l'angle θ entre le champ magnétique B_0 et l'axe de symétrie du complexe binucléaire de Cu ^{II} . A) Variations angulaires théoriques en bande X. B) Spectres en bande X (9.86 GHz). C) Variations angulaires théoriques en bande Q. D) Spectres en bande Q (34.23 GHz).	187
Figure V-4 : A) Spectre en bande X du complexe monomérique de Cu ^{II} (250-350 mT) dans le résinate de cuivre, ainsi que la description de sa structure hyperfine avec les isotopes ⁶³ Cu et ⁶⁵ Cu. B) Agrandissement de la transition interdite $\Delta m_s=2$ du spectre en bande Q du résinate de cuivre, montrant une structure hyperfine résolue avec les deux isotopes ⁶³ Cu et ⁶⁵ Cu des deux noyaux de cuivre du dimère. Le spectre expérimental est en noir, la simulation en rouge.	188

Liste des figures

Figure V-5 : Représentation de deux dimères de résinate de cuivre. Le cercle rouge pointillé est une indication qualitative de l'éloignement entre deux dimères, dû à l'effet d'encombrement stérique des ligands abiétate.	189
Figure V-6 : Spectres de réflectance UV-Visible de l'acétate de cuivre (en bleu) et du résinate de cuivre (en vert). R est la réflectance totale.	190
Figure V-7 : Spectres de réflectance UV-Visible de l'acétate de cuivre (en pointillés) et du résinate de cuivre (en trait continu) [Cartechini et al. 2008].	191
Figure V-8 : Diagramme simplifié des états électroniques de l'acétate de cuivre et du résinate de cuivre, représenté en termes de trou électronique. Les flèches rouges matérialisent les transitions optiques dans le domaine du visible ou de la limite visible-UV. Les complexes sont également représentés schématiquement pour indiquer la localisation et la configuration des spins électroniques (L = ligand acétate ou abiétate).	193
Figure V-9 : Mélange liquide d'AcHL immédiatement après préparation et étalement sur lame de verre.	196
Figure V-10 : Comparaison des spectres RPE en bande X (9.39 GHz) de l'acétate de cuivre (noté Ac) et du mélange liquide acétate de cuivre / huile de lin (noté AcHL). Les spectres expérimentaux sont en noir et les simulations en rouge.	196
Figure V-11 : Spectres RPE en bande X des mélanges séchés AcHL (à gauche, $\nu = 9.85$ GHz) et AcHLC (à droite, $\nu = 9.83$ GHz). Les spectres expérimentaux sont en noir, les simulations en rouge. Les encarts correspondent à l'agrandissement du signal du monomère.	197
Figure V-12 : Spectres RPE en bande Q des mélanges séchés AcHL (à gauche, $\nu = 34.23$ GHz) et AcHLC (à droite, $\nu = 34.14$ GHz). Les spectres expérimentaux sont en noir, les simulations en rouge.	198
Figure V-13 : Spectres RPE du mélange ResHLC en bande X (à gauche, $\nu = 9.84$ GHz) et en bande Q (à droite, $\nu = 34.14$ GHz). Les spectres expérimentaux sont en noir, les simulations en rouge. L'encart correspond à l'agrandissement du signal du monomère.	199
Figure V-14 : Coordonnées colorimétriques a^* et b^* des films séchés (représentés par les carrés, en noir AcHL, en rouge AcHLC, en bleu ResHL et en vert ResHLC) et des pigments seuls (Ac et Res, représentés par les croix). Les images A à D correspondent aux photographies des échantillons séchés : A) AcHL, B) AcHLC, C) ResHL, D) ResHLC.	200
Figure V-15 : Spectres d'absorption UV-Visible des mélanges AcHL (A) et AcHLC (B). Les spectres expérimentaux sont en noir, les simulations des bandes sont en pointillés bleus et les simulations totales en rouge.	200
Figure V-16 : Spectres d'absorption UV-Visible des mélanges ResHL (A) et ResHLC (B). Les spectres expérimentaux sont en noir, les simulations des bandes sont en pointillés bleus et les simulations totales en rouge.	201
Figure V-17 : A) Evolution de l'aspect des films de mélanges pigment-huile de lin cuite au cours de 16h d'illumination à 410 nm par une LED. A gauche AcHLC ; au centre ResHLC, à droite AcHL. B) Image au microscope optique de l'échantillon ResHLC après 16h d'illumination à la diode.	203
Figure V-18 : Spectres RPE en bande X (9.81 GHz) du mélange ResHLC à t_0 (à gauche) et après 16h d'illumination à 410 nm (à droite). Les spectres expérimentaux sont en noir, les simulations en rouge. Les encarts représentent l'agrandissement du signal des monomères expérimentaux et simulés. ...	204
Figure V-19 : Evolution des spectres d'absorption UV-Visible du mélange ResHLC au cours de l'illumination. Les points isobestiques sont marqués par des cercles noirs. La contribution de l'huile seule n'a pas été soustraite sur ces spectres.	205
Figure V-20 : Spectres d'absorption UV-Visible du mélange ResHLC à t_0 (à gauche) et après 16h d'illumination à 410 nm (à droite). Les spectres expérimentaux sont en noir, les simulations des bandes individuelles en pointillés bleus et la simulation totale du spectre en rouge. La flèche violette marque l'énergie lumineuse à laquelle est exposé l'échantillon durant l'illumination. La flèche brune indique	

Liste des figures

l'apparition de la bande à 21500 cm^{-1} . La contribution de l'huile HLC (voir Figure V-23) a été soustraite du spectre expérimental afin de mieux mettre en évidence l'évolution du bLMCT.....	205
Figure V-21 : Spectres RPE en bande X (9.839 GHz) du mélange AcHLC à t_0 (à gauche) et après 16h d'illumination à 410 (à droite). Les spectres expérimentaux sont en noir, les simulations en rouge. Les encarts représentent l'agrandissement du signal de monomère.....	206
Figure V-22 : Spectres d'absorption UV-Visible du mélange AcHLC au cours de l'illumination à 410 nm. L'encart représente l'agrandissement de la bande des transitions d-d et du point isobestique (cercle noir). La contribution de l'huile seule n'a pas été soustraite sur ces spectres.....	206
Figure V-23 : Effet de l'illumination à 410 nm pendant 16h sur les spectres d'absorption UV-Visible de l'huile de lin crue (en rouge) et cuite (en rose). Les spectres avant illumination sont en traits pleins ; ceux après illumination sont en tirets.....	207
Figure V-24 : Spectres d'absorption UV-Visible du mélange AcHLC à t_0 (à gauche) et après 16h d'illumination à 410 nm (à droite). Les spectres expérimentaux sont en noir, les simulations des bandes individuelles en pointillés bleus et la simulation totale du spectre en trait plein rouge. La flèche violette marque l'énergie lumineuse à laquelle est exposé l'échantillon durant l'illumination. La contribution de l'huile HLC (voir Figure V-23) a été soustraite du spectre expérimental afin de mieux mettre en évidence l'évolution du bLMCT.....	208
Figure V-25 : Spectres RPE en bande X (9.85 GHz) du mélange AchL à t_0 (à gauche) et après 16h d'illumination à 410 nm (à droite). Les spectres expérimentaux sont en noir, les simulations en rouge. Les encarts représentent l'agrandissement du signal des monomères.....	209
Figure V-26 : Spectres d'absorption UV-Visible du mélange AchL à t_0 (à gauche) et après 3h d'illumination à 410 nm (à droite). Les spectres expérimentaux sont en noir, les simulations des bandes individuelles sont en pointillés bleus et la simulation totale du spectre est en rouge. La flèche violette marque l'énergie à laquelle l'échantillon est exposé durant l'illumination. La flèche brune indique l'apparition d'une bande vers $22000\text{-}23000\text{ cm}^{-1}$	209
Figure V-27 : A) Evolution des intensités relatives des spectres RPE des monomères, dimères et de la quantité totale de Cu^{II} dans les films modèles : pigments seuls, mélanges pigment/huile séchés, puis illuminés pendant 16h à 410 nm. L'intensité de Cu^{II} total est fixée à 100 % pour les mélanges séchés, avant illumination. B) Diagramme représentant la corrélation entre l'apparition d'une bande d'absorption vers 22000 cm^{-1} et la diminution de la quantité de dimères relevée par RPE lors du brunissement des échantillons AchL (en noir) et ResHLC (en rouge). Les films séchés sont matérialisés avec des carrés (t_0) et ceux illuminés par des triangles (16h). Le mélange AcHLC (en vert) ne subissant aucun brunissement, son évolution est différente des deux autres films.....	211
Figure V-28 : Diagramme des niveaux d'énergie illustrant les transitions optiques dans les complexes de Cu^{II} . Les cercles noirs représentent les états peuplés à température ambiante, et leur taille matérialise la taille relative des populations.....	214
Figure V-29 : Spectres RPE expérimentaux en bande X (9.44 GHz) des mélanges AchL (noir), AcHLC (rouge), ResHL (bleu) et ResHLC (vert) vieillis naturellement pendant 5 ans. Les encarts correspondent à l'agrandissement des spectres des monomères.....	216
Figure V-30 : Spectres d'absorption UV-Visible des mélanges séchés (en noir) et vieillis naturellement (NV, en rouge et vert).....	217
Figure V-31 : Spectre RPE en bande X (9.45 GHz) du mélange AchL vieilli thermiquement (à 60°C sous pression réduite pendant 21 jours, puis 5 ans à l'air libre et dans le noir à température ambiante). 217	217
Figure V-32 : Spectres d'absorption UV-Visible des mélanges séchés (en noir) et vieillis thermiquement (Th, en rouge).....	218
Figure V-33 : Les différents complexes de cuivre pouvant se former au cours du brunissement des verts au cuivre.....	220

Liste des figures

Figure V-34 : Différents modes de liaison pour des complexes peroxy-Cu. A) Trans μ -1,2 ; B) μ - η^2 - η^2 latéral ; C) η^1 terminal ; D) μ -1,1-hydroperoxy [Root et al. 1998].	221
Figure V-35 : Diagramme des niveaux d'énergie du nouveau complexe de cuivre formé par réaction avec le dioxygène de l'air. Le cercle noir représente l'état peuplé à température ambiante.	222
Figure V-36 : Schéma simplifié illustrant la propagation du brunissement en l'absence de lumière. A gauche : couche picturale contenant de l'acétate de cuivre et présentant 2 fissures, soumise à l'atmosphère et à la lumière ambiantes. Au centre : amorçage du brunissement, avec les complexes de cuivre en présence. A droite : propagation du brunissement en absence de lumière. Les complexes monomériques produits pendant le séchage (espèce (H)) ne sont pas représentés sur cette figure.	225
Figure V-37 : Schéma simplifié illustrant l'hypothèse expliquant la différence de comportement de l'acétate de cuivre dans l'huile de lin cuite (HLC) et l'huile de lin crue (HL). Les espèces dimériques (A), (V), (B) et (C) sont celles décrites dans le texte. Les espèces monomériques sont notées (H), et (H-O ₂) pour le complexe peroxy. Seule l'espèce (C) est responsable du brunissement.	226
Figure C-1 : Echantillon modèle ResHLC illuminé à 410 nm pendant 16h (à gauche) et après deux mois de conservation dans le noir et à l'air libre (à droite). Le retour du brun à un vert sombre est clairement observable.	234
Figure A-1 : Image au microscope optique de l'échantillon 2, non altéré, prélevé dans Deux Saints, de Da Foligno (1477-1480).	267
Figure A-2 : Image au microscope optique de l'échantillon prélevé dans la copie de la Sainte Anne, Anonyme (XVI ^e siècle). Deux couches de verts au cuivre sont présentes : la couche supérieure est altérée, celle qui est en-dessous ne l'est pas.	267
Figure A-3 : Spectres FTIR-ATR (A) et Raman (B) de l'acétate de cuivre natif.	268
Figure A-4 : Spectres FTIR-ATR (A) et Raman (B) du résinate de cuivre natif.	270
Figure A-5 : Diffractogramme de l'acétate de cuivre natif, composé très majoritairement d'acétate de cuivre monohydrate (en noir), avec environ 1 % d'acétate de cuivre anhydre (en vert).	272
Figure A-6 : A) Image au microscope optique de l'échantillon 2077 (Madone de Lorette, échantillon altéré). B) Image de photoluminescence en fausses couleurs RGB du même échantillon, enregistrée à $\lambda_{excitation} = 280$ nm ; les couleurs bleu, vert et rouge correspondent respectivement aux filtres de détection 412-438 nm, 499-529 nm et 641-708 nm.	273
Figure A-7 : A) Image au microscope optique de l'échantillon 3502 (Madone de Lorette, copie non altérée de l'œuvre de Raphaël). B) Image de photoluminescence en fausses couleurs RGB du même échantillon, enregistrée à $\lambda_{excitation} = 280$ nm ; les couleurs bleu, vert et rouge correspondent respectivement aux filtres de détection 412-438 nm, 499-529 nm et 641-708 nm.	274
Figure A-8 : A) Image au microscope optique de l'échantillon 17135 (Sainte Anne, échantillon complètement altéré). B) Image de photoluminescence en fausses couleurs RGB du même échantillon, enregistrée à $\lambda_{excitation} = 280$ nm ; les couleurs bleu, vert et rouge correspondent respectivement aux filtres de détection 412-438 nm, 499-529 nm et 641-708 nm.	274
Figure A-9 : Spectres FTIR des mélanges séchés AchL (en noir) et AchLC (en rouge).	276
Figure A-10 : Spectres FTIR des mélanges séchés ResHL (en noir) et ResHLC (en rouge).	277
Figure A-11 : Spectres Raman des mélanges séchés AchL (en noir) et AchLC (en rouge).	278
Figure A-12 : Spectres Raman des mélanges séchés ResHL (en noir) et ResHLC (en rouge). Les modes de vibration en bleu sont attribués au pigment, ceux en noir sont dus à l'huile.	279
Figure A-13 : Spectres FTIR-ATR du mélange AchLC séché (en vert), vieilli à la diode (en rouge), vieilli naturellement (en orange) et vieilli thermiquement (en brun). Le spectre de l'huile de lin cuite séchée 10 mois est rappelé en gris. En bas à gauche, agrandissement de la région [1350 cm ⁻¹ ; 1850 cm ⁻¹], contenant notamment les bandes caractéristiques des carboxylates de cuivre. A droite,	

Liste des figures

agrandissement de la région [400 cm^{-1} ; 850 cm^{-1}] contenant les éventuelles bandes des liaisons Cu-O.	280
Figure A-14 : Spectres Raman du mélange AcHLC séché 10 mois (en vert), vieilli naturellement (en orange) et vieilli thermiquement (en brun). Le spectre de l'huile de lin cuite séchée 10 mois est rappelé en gris.	281
Figure A-15 : Spectres Raman du mélange ResHL séché (en vert), vieilli naturellement (en orange) et vieilli thermiquement (en brun). Le spectre de l'huile de lin crue séchée 10 mois est rappelé en gris.	282
Figure A-16 : Spectres Raman du mélange ResHLC séché (en vert), vieilli naturellement (en orange) et vieilli thermiquement (en brun). Le spectre de l'huile de lin cuite séchée 10 mois est rappelé en gris.	282
Figure A-17 : A) Spectres FTIR de différentes argiles de type Al-/Fe-smectites [Madejová et al. 2017]. B) Spectre FTIR de Montmorillonite [Vaculíková et Plevová 2005].	283
Figure A-18 : Schéma descriptif de l'expérience de photovieillissement.	284
Figure A-19 : Spectres de monomère du résinate de cuivre natif. Le spectre expérimental est en noir, la simulation totale est en rouge. Les deux monomères sont simulés individuellement en bleu (trait continu pour le monomère (H), pointillés pour le monomère (Ab)). Le poids relatif des deux monomères (H) et (AB) dans la simulation totale est de 0.5 et 0.8 respectivement.....	285
Figure A-20 : Spectres de monomère du résinate de cuivre natif. Le spectre expérimental est en noir, la simulation totale (composée uniquement du monomère (H)) est en rouge.	286
Figure A-21 : Spectres de monomère du film ResHLC illuminé pendant 16h à 410 nm. Le spectre expérimental est en noir, la simulation totale est en rouge. Les deux monomères sont simulés individuellement en bleu (trait continu pour le monomère (H), pointillés pour le monomère (V)). Le poids relatif des deux monomères (H) et (V) dans la simulation totale est de 0.65 et 0.35 respectivement.....	287
Figure A-22 : Spectres RPE en bande X (A ; $\nu = 9.86$ GHz) et d'absorption UV-Visible (B) de l'acétate de cuivre natif (en noir) et illuminé à 410 nm pendant 21h (en rouge). La zone de l'échantillon illuminée par la diode électroluminescente est présentée sur la photographie en bas à droite de la figure. Il est clair qu'aucun brunissement ne s'est manifesté au cours de l'illumination.....	288
Figure A-23 : Diagramme en coordonnée de configuration de la transition optique bLMCT à 27000 cm^{-1} de l'acétate de cuivre, expliquant la photosensibilité du pigment dans le cas où il est mélangé à l'huile de lin.	289

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Principaux acides gras présents dans les huiles siccatives.....	30
Tableau I-2 : Les différents acétates de cuivre basiques.....	37
Tableau I-3 : Bilan des hypothèses de la littérature à propos des causes du phénomène de brunissement.....	55
Tableau II-1 : Description des mélanges pigment-liant.....	64
Tableau II-2 : Détail des filtres passe-bande utilisés sur le microscope Télémos, et du temps d'intégration correspondant à chacun. Les deux filtres indiqués en rouge sont utilisés uniquement pour les échantillons historiques.....	71
Tableau II-3 : Comparaison des techniques spectroscopiques utilisées dans le cadre du présent travail.....	95
Tableau III-1 : Epaisseur moyenne des couches des 54 échantillons observés au microscope optique.....	102
Tableau III-2 : Répartition des échantillons selon la présence de fissures dans les couches contenant les verts au cuivre.....	103
Tableau III-3 : Composition moyenne des couches de quelques échantillons du corpus. Les valeurs, données en pourcentages, ont été obtenues par analyse ponctuelle au MEB/EDS.....	108
Tableau III-4 : Répartition des échantillons selon la présence d'autres pigments dans les couches contenant les verts au cuivre ou dans les couches premières voisines.....	111
Tableau III-5 : Répartition des échantillons selon la présence de couches de vernis au moment du prélèvement.....	113
Tableau III-6 : Bilan des observations faites sur les échantillons historiques, selon leur état d'altération.....	114
Tableau III-7 : Stratigraphie de l'échantillon 2068.....	118
Tableau III-8 : Stratigraphie de l'échantillon 2077.....	119
Tableau III-9 : Composition (en % massiques) des zones vertes et brunes de l'échantillon 2077. Pour chaque zone, 5 pointés ont été réalisés.....	120
Tableau III-10 : Stratigraphie de l'échantillon 3502.....	121
Tableau III-11 : Stratigraphie de l'échantillon 3453.....	122
Tableau III-12 : Stratigraphie de l'échantillon 3661.....	124
Tableau III-13 : Stratigraphie de l'échantillon 17135.....	125
Tableau IV-1 : Bilan des analyses des complexes d'acétate et de résinate de cuivre par FTIR, XRD et XAS.....	134
Tableau IV-2 : Coordonnées colorimétriques CIE L*a*b* des pigments natifs (Ac = acétate de cuivre ; Res = résinate de cuivre) et des films réalisés à partir du mélange de ces pigments dans l'huile de lin crue (HL) ou cuite (HLC). La dernière colonne (Δh) contient les variations de l'angle de teinte h pour chaque échantillon vieilli : $\Delta h = h_{\text{séché}} - h_{\text{vieilli}}$, avec h l'angle entre le point de coordonnées (a*,b*) et le point de coordonnées (1,0).....	135
Tableau IV-3 : Bilan des résultats obtenus par spectroscopie de photoluminescence, à la fois sur les échantillons modèles et historiques.....	143

Liste des tableaux

Tableau IV-4 : Bilan des résultats FTIR et Raman à propos des systèmes pigment/huile séchés.....	148
Tableau IV-5 : Bilan de l'analyse par FTIR du vieillissement des systèmes pigment/huile.	154
Tableau IV-6 : Attribution des bandes FTIR dues au liant, identifié comme une huile de lin, dans les spectres des échantillons historiques.	158
Tableau IV-7 : Bandes FTIR caractéristiques des carboxylates de cuivre présentes dans les zones correspondant aux deux premiers groupes de spectres, détectés dans les parties non altérées des échantillons historiques.	163
Tableau IV-8 : Bilan des résultats obtenus en FTIR-ATR sur les échantillons modèles et historiques.	166
Tableau IV-9 : Signaux XAS de l'acétate de cuivre (Ac) et du résinate de cuivre (Res) et leur attribution. Les flèches indiquent les signaux du résinate de cuivre dont l'intensité s'est modifiée par rapport au spectre de l'acétate de cuivre.	167
Tableau IV-10 : Signaux XAS des mélanges AcHL et ResHL. Les flèches indiquent une évolution de l'intensité avec les différents vieillissements. Les signaux en rouge sont apparus au cours des vieillissements, ceux en bleu ont disparu, et ceux soulignés ont changé de position. NV = vieillissement naturel ; D = illumination à 410 nm ; Th = vieillissement thermique.	173
Tableau IV-11 : Signaux XAS des échantillons historiques.	176
Tableau IV-12 : Bilan des résultats à propos de l'évolution, au cours du brunissement, de la matrice organique dans les échantillons modèles et historiques.	178
Tableau IV-13 : Bilan des résultats à propos des modifications du complexe de cuivre au cours du brunissement dans les échantillons modèles et historiques.	179
Tableau V-1 : Paramètres RPE des dimères Cu ^{II} -Cu ^{II} de l'acétate et du résinate de cuivre.	186
Tableau V-2 : Bilan des résultats obtenus par RPE et absorption UV-Visible pour les pigments seuls.	192
Tableau V-3 : Bilan des résultats obtenus par RPE et absorption UV-Visible pour les systèmes pigment/huile séchés.	202
Tableau V-4 : Proportions des espèces contenant du cuivre (II) détectable en RPE au sein des échantillons avant et après 16h d'illumination à 410 nm.	210
Tableau V-5 : Bilan des résultats obtenus par RPE et absorption UV-Visible pour les systèmes pigment/huile illuminés à 410 nm.	212
Tableau V-6 : Bilan des résultats obtenus par RPE et absorption UV-Visible pour les systèmes pigment/huile vieillis naturellement et thermiquement.	219
Tableau A-1 : Attribution des bandes FTIR de l'acétate de cuivre natif.....	269
Tableau A-2 : Attribution des bandes Raman de l'acétate de cuivre natif.	269
Tableau A-3 : Attribution des bandes FTIR du résinate de cuivre natif.	271
Tableau A-4 : Attribution des bandes Raman du résinate de cuivre natif.	272
Tableau A-5 : Paramètres de simulation RPE des monomères de Cu ^{II} des échantillons modèles (résinate de cuivre seul et mélanges pigment/liant, séchés et illuminés à 410 nm pendant 16h).....	285
Tableau A-6 : Corpus « large »	291
Tableau A-7 : Corpus « restreint ».....	298

Annexes

Table des annexes

ANNEXE 1 – Images au microscope optique d'échantillons historiques	267
ANNEXE 2 – Caractérisation des pigments utilisés dans la préparation des échantillons modèles	268
ANNEXE 3 – Photoluminescence des échantillons historiques.....	273
1. <i>Madone de Lorette</i> , Raphaël – Coupe 2077	273
2. Copie de la <i>Madone de Lorette</i> , Anonyme – Coupe 3502	274
3. <i>Sainte Anne</i> , Léonard de Vinci – Coupe 17135.....	274
ANNEXE 4 – Spectres FTIR / Raman des systèmes modèles.....	275
1. Comparaison par FTIR-ATR des films séchés AchLC et ResHLC avec les mélanges à base d'huile de lin crue	275
2. Comparaison par spectroscopie Raman des films séchés AchLC et ResHLC avec les mélanges à base d'huile de lin crue.....	278
3. Vieillissement des systèmes modèles pigment/liant.....	279
3.1. Analyses FTIR-ATR du mélange AchLC.....	279
3.2. Analyses Raman des trois mélanges AchLC, ResHL et ResHLC.....	281
ANNEXE 5 – Spectres FTIR de référence des argiles.....	283
ANNEXE 6 – Analyses par RPE et absorption UV-Visible	284
1. Conditions expérimentales	284
2. Paramètres de simulation des complexes de Cu ^{II} monométalliques	284
3. Photovieillissement des pigments natifs.....	287
ANNEXE 7 : Tableau récapitulatif du corpus d'œuvres historiques	290

ANNEXE 1 – Images au microscope optique d'échantillons historiques

Les deux échantillons dont l'image au microscope optique est présentée dans cette annexe (Figure A-1 et Figure A-2) ont été analysés au MEB/EDS, afin de connaître la composition des couches contenant les pigments verts à base de cuivre. Les résultats des analyses sont présentés dans le Tableau III-3 et la Figure III-9. Les images au microscope optique des autres échantillons analysés sont réparties dans le Chapitre III. Le numéro de la figure dans laquelle peut être trouvée l'image optique est précisé dans la Figure III-9, sous chaque échantillon.

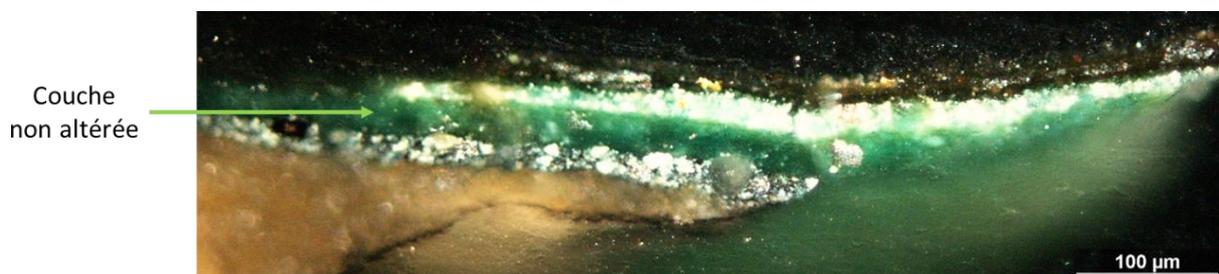


Figure A-1 : Image au microscope optique de l'échantillon 2, non altéré, prélevé dans Deux Saints, de Da Foligno (1477-1480).

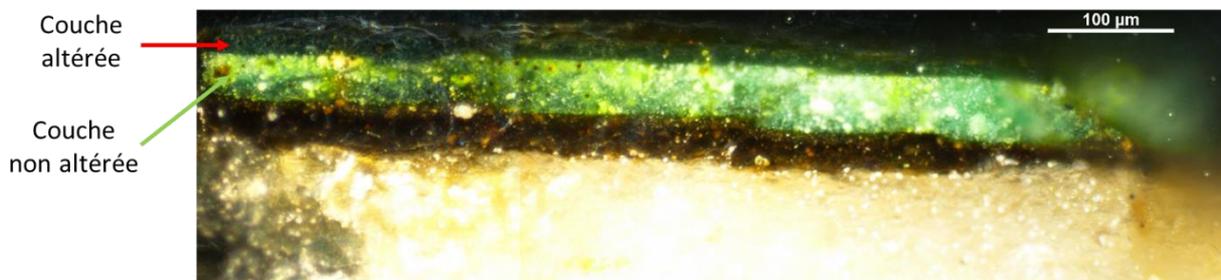


Figure A-2 : Image au microscope optique de l'échantillon prélevé dans la copie de la Sainte Anne, Anonyme (XVI^e siècle). Deux couches de verts au cuivre sont présentes : la couche supérieure est altérée, celle qui est en-dessous ne l'est pas.

ANNEXE 2 – Caractérisation des pigments utilisés dans la préparation des échantillons modèles

Dans cette annexe sont présentés les spectres ayant servi à la caractérisation de l'acétate et du résinate de cuivre seuls. Les deux pigments ont été analysés par spectroscopies FTIR-ATR et Raman (Figure A-3 et Figure A-4).

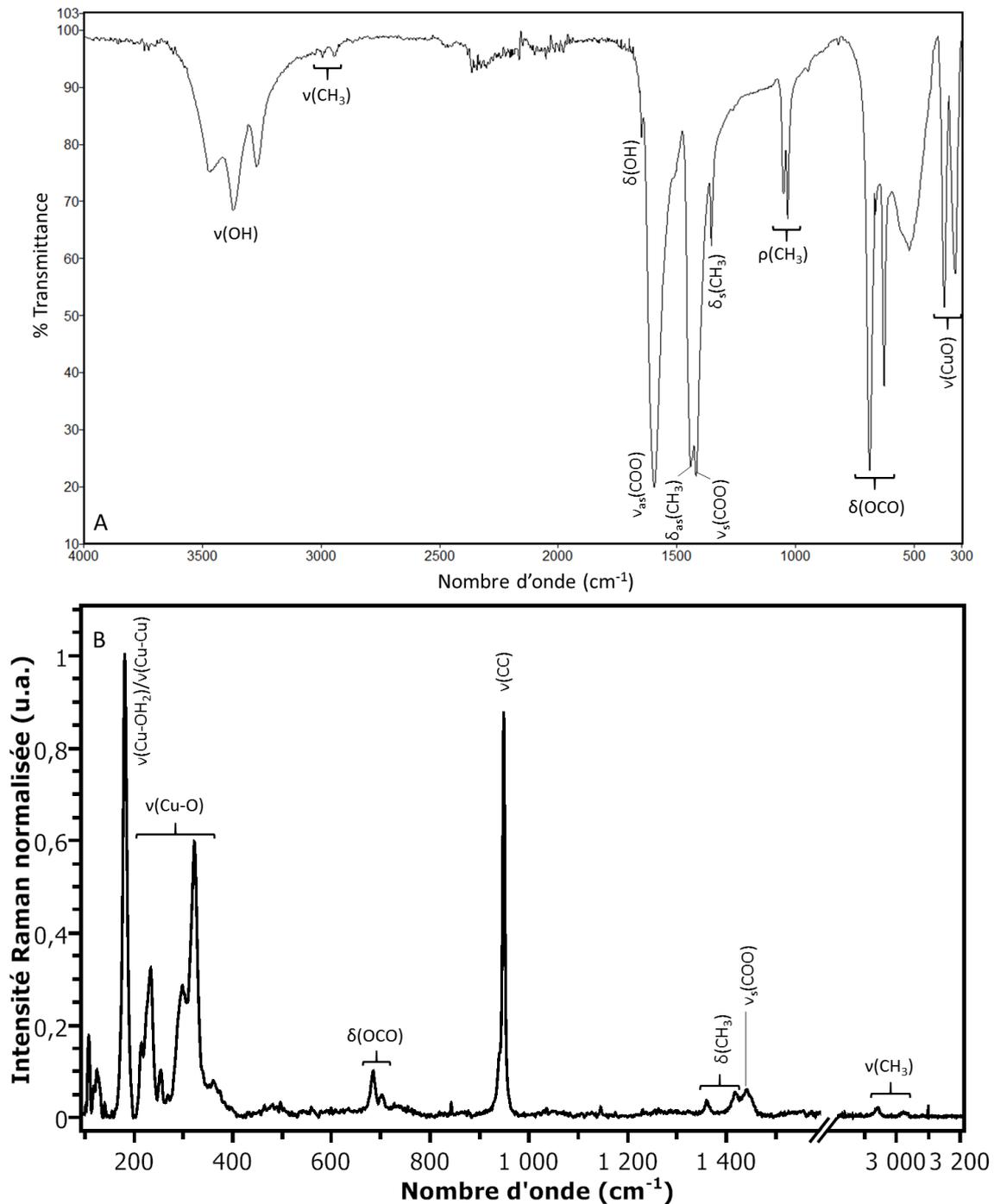


Figure A-3 : Spectres FTIR-ATR (A) et Raman (B) de l'acétate de cuivre natif.

Annexes

Les Tableau A-1 et Tableau A-3, rassemblent les bandes FTIR respectivement de l'acétate et du résinate de cuivre natifs, associées à leur attribution. Les bandes Raman des deux pigments sont présentées dans les Tableau A-2 et Tableau A-4.

Bandes FTIR (cm ⁻¹)	Attribution	Référence
3470	ν(OH)	[Cartechini et al. 2008; San Andrés et al. 2010; Conti et al. 2014]
3372		
3274		
2994	ν _{as} (CH ₃)	[San Andrés et al. 2010; Conti et al. 2014]
2943	ν _s (CH ₃)	[San Andrés et al. 2010; Conti et al. 2014]
1650	δ(OH)	[Cartechini et al. 2008; San Andrés et al. 2010; Conti et al. 2014]
1595	ν _{as} (COO)	[Salvadó et al. 2013; San Andrés et al. 2010]
1443	δ _{as} (CH ₃)	[San Andrés et al. 2010; Conti et al. 2014]
1419	ν _s (COO)	[Salvadó et al. 2013; San Andrés et al. 2010]
1355	δ _s (CH ₃)	[San Andrés et al. 2010; Conti et al. 2014]
1051	ρ(CH ₃)	[San Andrés et al. 2010; Conti et al. 2014]
1034		
688	δ(OCO)	[San Andrés et al. 2010]
625	π(COO)	[San Andrés et al. 2010]
521	-	
374	ν(Cu-O)	[Heyns 1972; Drozdewski et Brozyna 2005]
327		

Tableau A-1 : Attribution des bandes FTIR de l'acétate de cuivre natif.

Bandes Raman (cm ⁻¹)	Attribution	Référence
3022	ν(CH ₃)	[San Andrés et al. 2010; Conti et al. 2014]
2944		
1442	ν _s (COO)	[Drozdewski et Brozyna 2005; Musumeci et Frost 2007; Conti et al. 2014]
1418	δ(CH ₃)	[Musumeci et Frost 2007; Conti et al. 2014]
1361		
949	ν(C-C)	[Musumeci et Frost 2007; San Andrés et al. 2010; Conti et al. 2014]
940		
703	δ(OCO)	[Musumeci et Frost 2007; San Andrés et al. 2010; Conti et al. 2014]
685		
323	ν(Cu-O)	[Drozdewski et Brozyna 2005; Conti et al. 2014]
298		
254		
234		
215		
181	ν(Cu-Cu) / ν(Cu-OH ₂)	[Drozdewski et Brozyna 2005]

Tableau A-2 : Attribution des bandes Raman de l'acétate de cuivre natif.

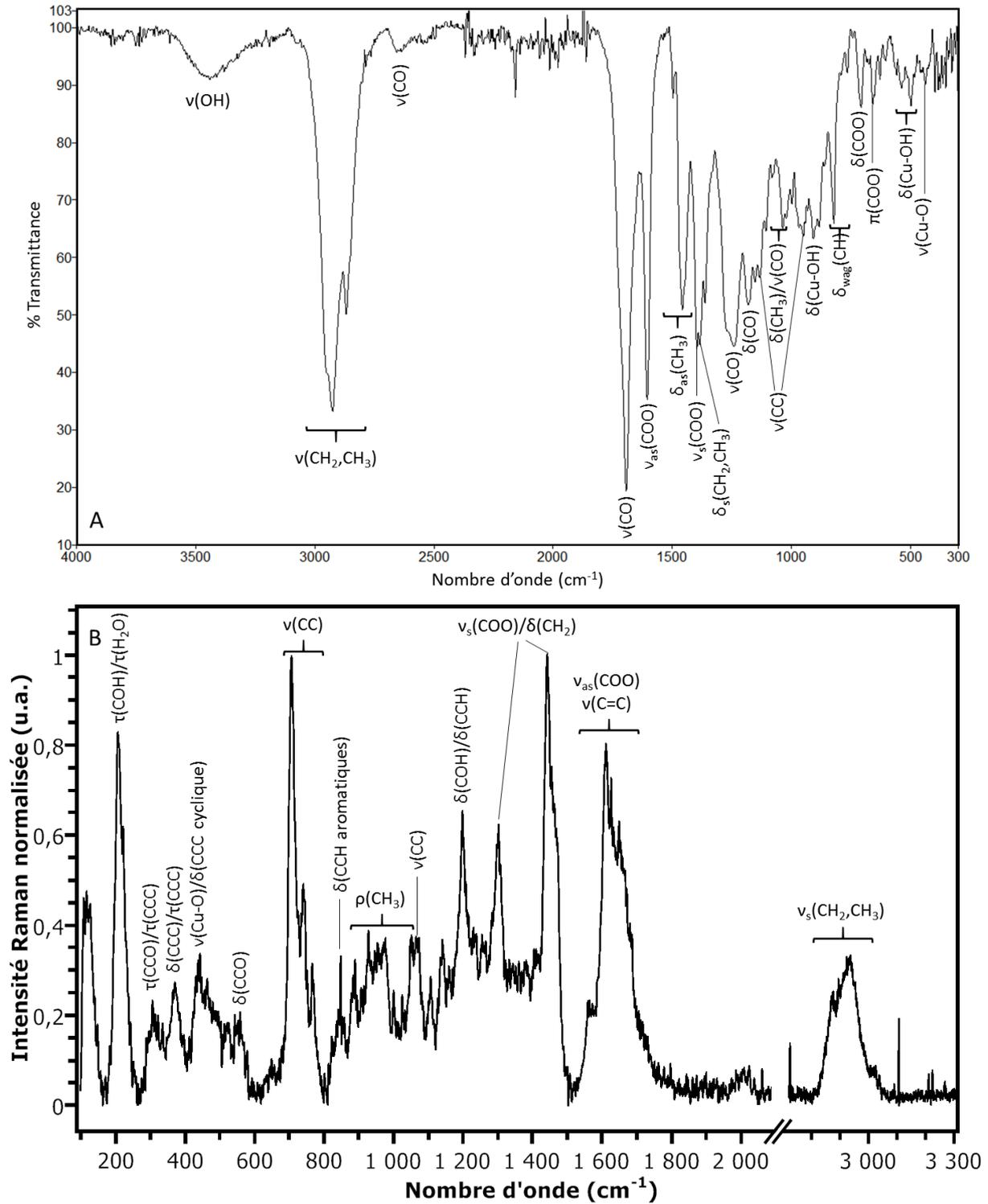


Figure A-4 : Spectres FTIR-ATR (A) et Raman (B) du résinate de cuivre natif.

Annexes

Bandes FTIR (cm ⁻¹)	Attribution	Référence
3430	v(OH)	[San Andrés et al. 2010; Conti et al. 2014]
2950	v _{as} (CH ₂ ,CH ₃)	[Doménech-Carbó et al. 1996; Font et al. 2007; Conti et al. 2014]
2925	v _s (CH ₂ ,CH ₃)	[Doménech-Carbó et al. 1996; Font et al. 2007; Conti et al. 2014]
2867		
2858	v(CO)	[Font et al. 2007]
1694		
1605	v _{as} (COO)	[Kühn 1970; Doménech-Carbó et al. 2006; Cartechini et al. 2008; Conti et al. 2014]
1497	δ _{as} (CH ₃)	[Conti et al. 2014]
1448		
1397	v _s (COO)	[Kühn 1970; Doménech-Carbó et al. 2006; Cartechini et al. 2008; Conti et al. 2014]
1386	δ _s (CH ₃) / δ _s (CH ₂)	[Doménech-Carbó et al. 2006; Conti et al. 2014]
1244	v(CO)	[Font et al. 2007]
1182	δ(CO)	[Font et al. 2007]
1135	v(CC)	[San Andrés et al. 2010; Conti et al. 2014]
1082	δ(CH ₃) / v _{as} (CO)	[Font et al. 2007; Conti et al. 2014]
1038	δ(CH ₃) / v _s (CO)	[Font et al. 2007; Conti et al. 2014]
950	v(CC)	[San Andrés et al. 2010; Conti et al. 2014]
908	δ(Cu-OH)	[San Andrés et al. 2010; Conti et al. 2014]
822	δ _{wag} (CH)	[Conti et al. 2014]
765		
709	δ(COO)	[Musumeci et Frost 2007; San Andrés et al. 2010; Conti et al. 2014]
629	π(COO)	[Musumeci et Frost 2007; San Andrés et al. 2010; Conti et al. 2014]
539	δ(Cu-OH)	[Drozdowski et Brozyna 2005; San Andrés et al. 2010]
498		
438	v(Cu-O)	[Drozdowski et Brozyna 2005; San Andrés et al. 2010]

Tableau A-3 : Attribution des bandes FTIR du résinate de cuivre natif.

La Figure A-5 présente le diffractogramme de l'acétate de cuivre natif. Ce pigment est en réalité constitué d'un mélange de deux types d'acétates. En effet, une très grande majorité d'acétate de cuivre monohydrate a été détectée, mélangée avec environ 1 % d'acétate de cuivre anhydre.

Bandes Raman (cm ⁻¹)	Attribution	Référence
2935	v _s (CH ₂ ,CH ₃)	[Edwards et al. 1996]
2877		
1651	v _{as} (C=O) / v(C=C)	[Edwards et al. 1996; San Andrés et al. 2010; Conti et al. 2014]
1612		
1561		
1443	δ(CH ₂) / v _s (C=O)	[San Andrés et al. 2010; Conti et al. 2014]
1303		
1199	δ(COH), δ(CCH)	[Edwards et al. 1996]
1140	v(COC), v(CC)	[Edwards et al. 1996]
1073	v(CC)	[Edwards et al. 1996]
1051	ρ(CH ₃)	[Edwards et al. 1996; San Andrés et al. 2010]
977		
927		
890		
848	δ(CCH aromatique)	[Edwards et al. 1996]
767	v(CC)	[Edwards et al. 1996]
741		
707		
559	δ(CCO)	[Edwards et al. 1996]
443	v(Cu-O) / δ(CCC ring)	[Edwards et al. 1996; Gunn et al. 2002]
371	δCCC, τCCC	[Edwards et al. 1996]
306	τCCO, τCCC	[Edwards et al. 1996]
206	τ(COH) / τ(H ₂ O)	[Edwards et al. 1996; Drozdowski et Brozyna 2005]

Tableau A-4 : Attribution des bandes Raman du résinate de cuivre natif.

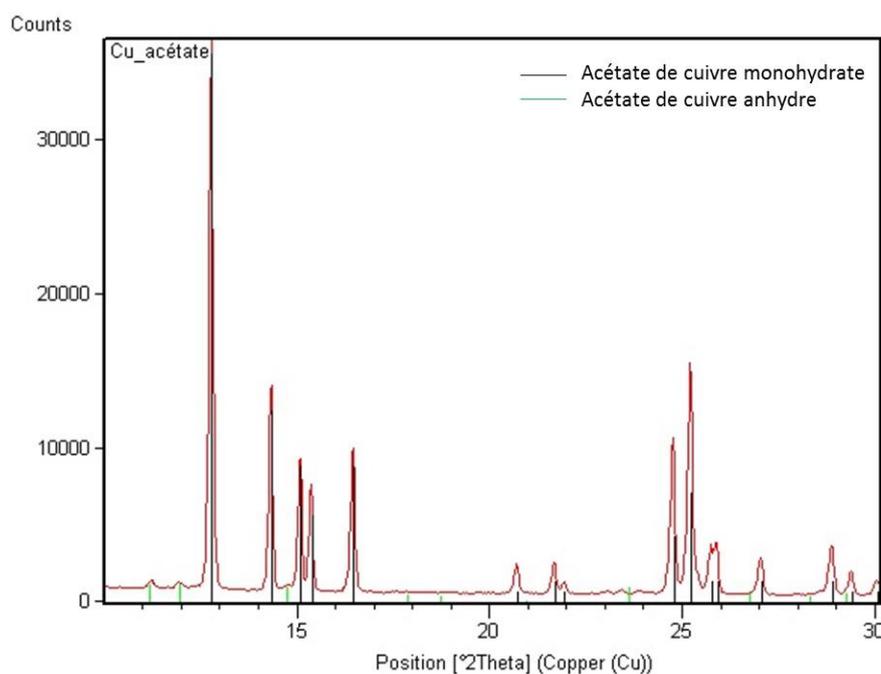


Figure A-5 : Diffractogramme de l'acétate de cuivre natif, composé très majoritairement d'acétate de cuivre monohydrate (en noir), avec environ 1 % d'acétate de cuivre anhydre (en vert).

ANNEXE 3 – Photoluminescence des échantillons historiques

Nous avons vu au Chapitre IV deux exemples d'échantillons historiques analysés par imagerie de photoluminescence. Dans cette annexe sont présentés les résultats concernant trois autres échantillons :

- N° 2077, provenant de la *Madone de Lorette*, de Raphaël, échantillon partiellement altéré (Figure A-6)
- N° 3502, provenant d'une copie de la *Madone de Lorette*, échantillon non altéré (Figure A-7)
- N° 17135, provenant de la *Sainte Anne*, de Léonard de Vinci, échantillon complètement altéré (Figure A-8)

La stratigraphie des échantillons n'est pas discernable sur les images de photoluminescence fausses couleurs – la succession des différentes couches contenant des verts au cuivre consiste en une seule couche d'aspect sombre. En revanche, les zones dans lesquelles les verts au cuivre sont altérés apparaissent plus claires que le reste des couches de verts au cuivre.

1. *Madone de Lorette*, Raphaël – Coupe 2077

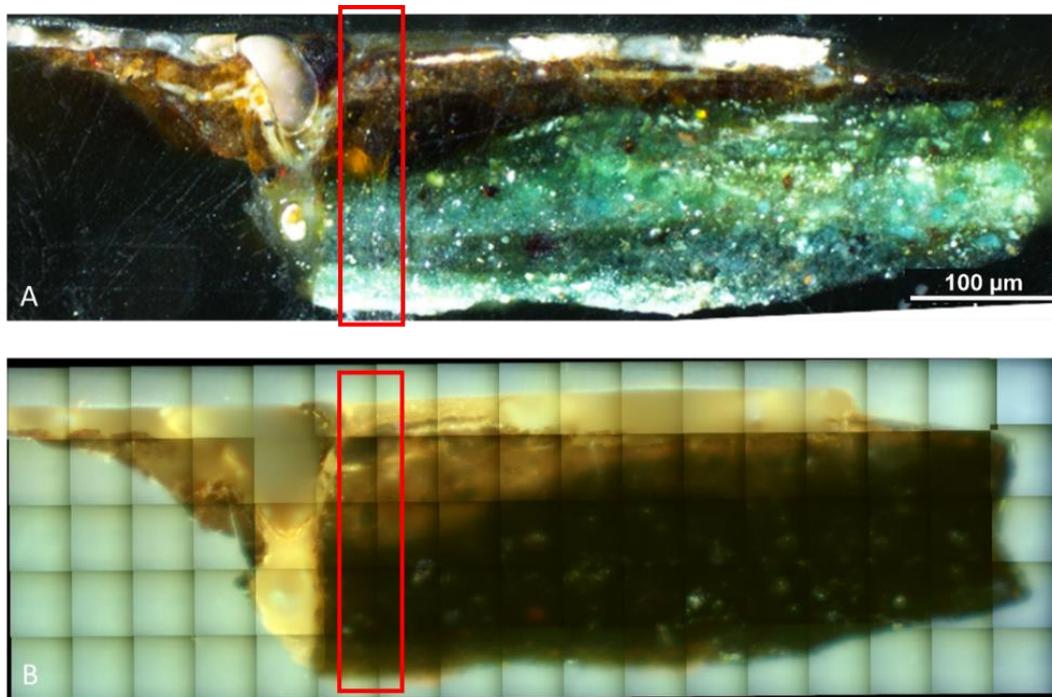


Figure A-6 : A) Image au microscope optique de l'échantillon 2077 (*Madone de Lorette*, échantillon altéré). B) Image de photoluminescence en fausses couleurs RGB du même échantillon, enregistrée à $\lambda_{excitation} = 280 \text{ nm}$; les couleurs bleu, vert et rouge correspondent respectivement aux filtres de détection 412-438 nm, 499-529 nm et 641-708 nm.

2. Copie de la *Madone de Lorette*, Anonyme – Coupe 3502

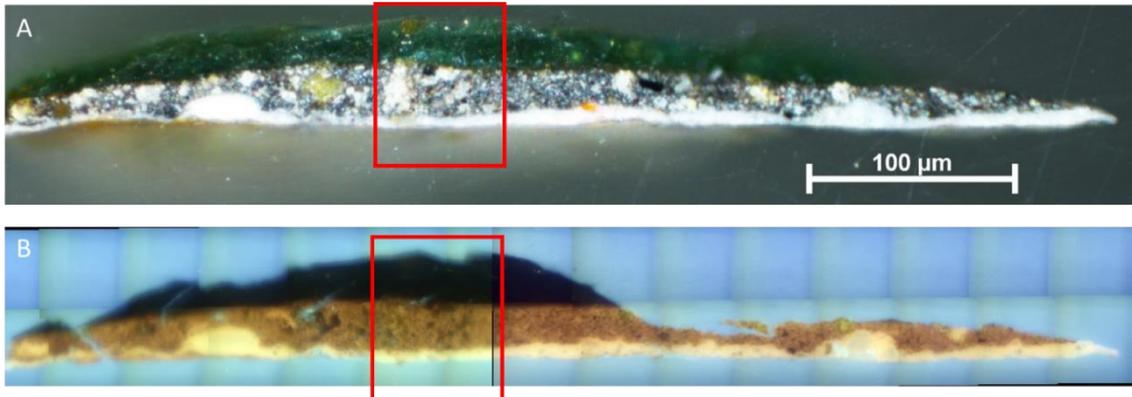


Figure A-7 : A) Image au microscope optique de l'échantillon 3502 (*Madone de Lorette*, copie non altérée de l'œuvre de Raphaël). B) Image de photoluminescence en fausses couleurs RGB du même échantillon, enregistrée à $\lambda_{excitation} = 280 \text{ nm}$; les couleurs bleu, vert et rouge correspondent respectivement aux filtres de détection 412-438 nm, 499-529 nm et 641-708 nm.

3. *Sainte Anne*, Léonard de Vinci – Coupe 17135

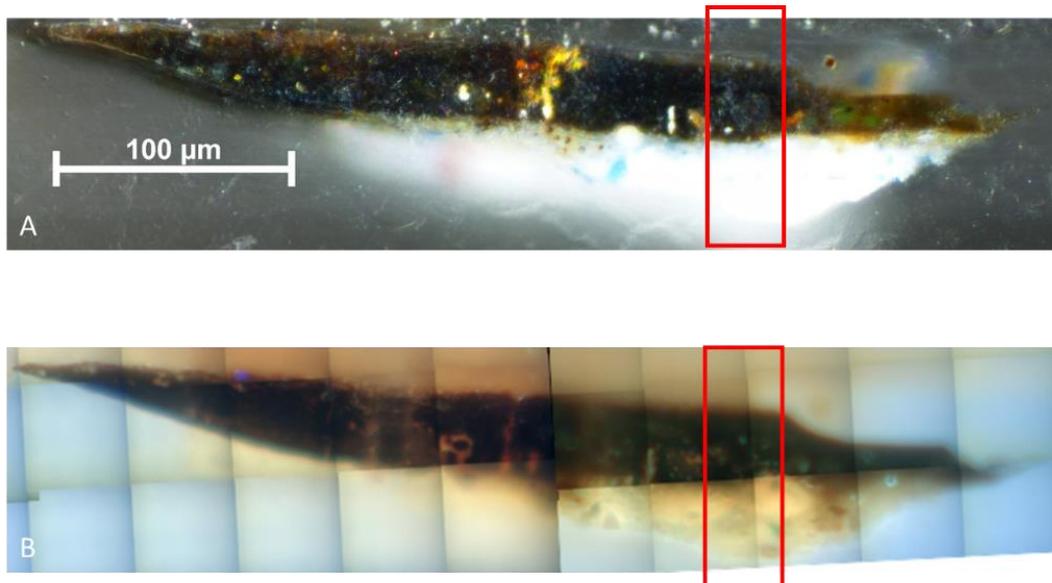


Figure A-8 : A) Image au microscope optique de l'échantillon 17135 (*Sainte Anne*, échantillon complètement altéré). B) Image de photoluminescence en fausses couleurs RGB du même échantillon, enregistrée à $\lambda_{excitation} = 280 \text{ nm}$; les couleurs bleu, vert et rouge correspondent respectivement aux filtres de détection 412-438 nm, 499-529 nm et 641-708 nm.

ANNEXE 4 – Spectres FTIR / Raman des systèmes modèles

Les spectroscopies vibrationnelles (FTIR et Raman) permettent de sonder à la fois le liant organique et le pigment qui y est dispersé. De manière générale, la contribution des bandes de l'huile est largement majoritaire sur les spectres FTIR et Raman de nos films, ce qui rend difficile le suivi de l'évolution de bandes caractéristiques des complexes de cuivre – en Raman les bandes du pigment sont même indétectables.

1. Comparaison par FTIR-ATR des films séchés AcHLC et ResHLC avec les mélanges à base d'huile de lin crue

Les comparaisons des spectres des films AcHL et AcHLC séchés 10 mois, et des spectres des films ResHL et ResHLC mettent en évidence les mêmes différences au niveau de l'intensité de quelques bandes dues à l'huile (Figure A-9 et Figure A-10). En effet, la bande à 977 cm^{-1} , attribuée à la déformation des liaisons CH des groupements C=CH *trans* des acides gras, est moins intense pour les mélanges à base d'huile de lin cuite que pour ceux à base d'huile crue, de même que la bande des $\nu(\text{OH})$ vers 3460 cm^{-1} . De plus, le rapport des intensités des bandes $\nu(\text{C-O})$ des esters à 1240 et 1096 cm^{-1} est inversé entre les mélanges avec huile crue et ceux avec huile cuite. Ces disparités indiquent l'influence de la cuisson de l'huile sur les doubles liaisons C=C des acides gras libres et les esters qui la composent.

Par ailleurs, les bandes associées aux carboxylates de cuivre ne semblent pas influencées par le type d'huile utilisée lors du mélange avec le pigment.

Annexes

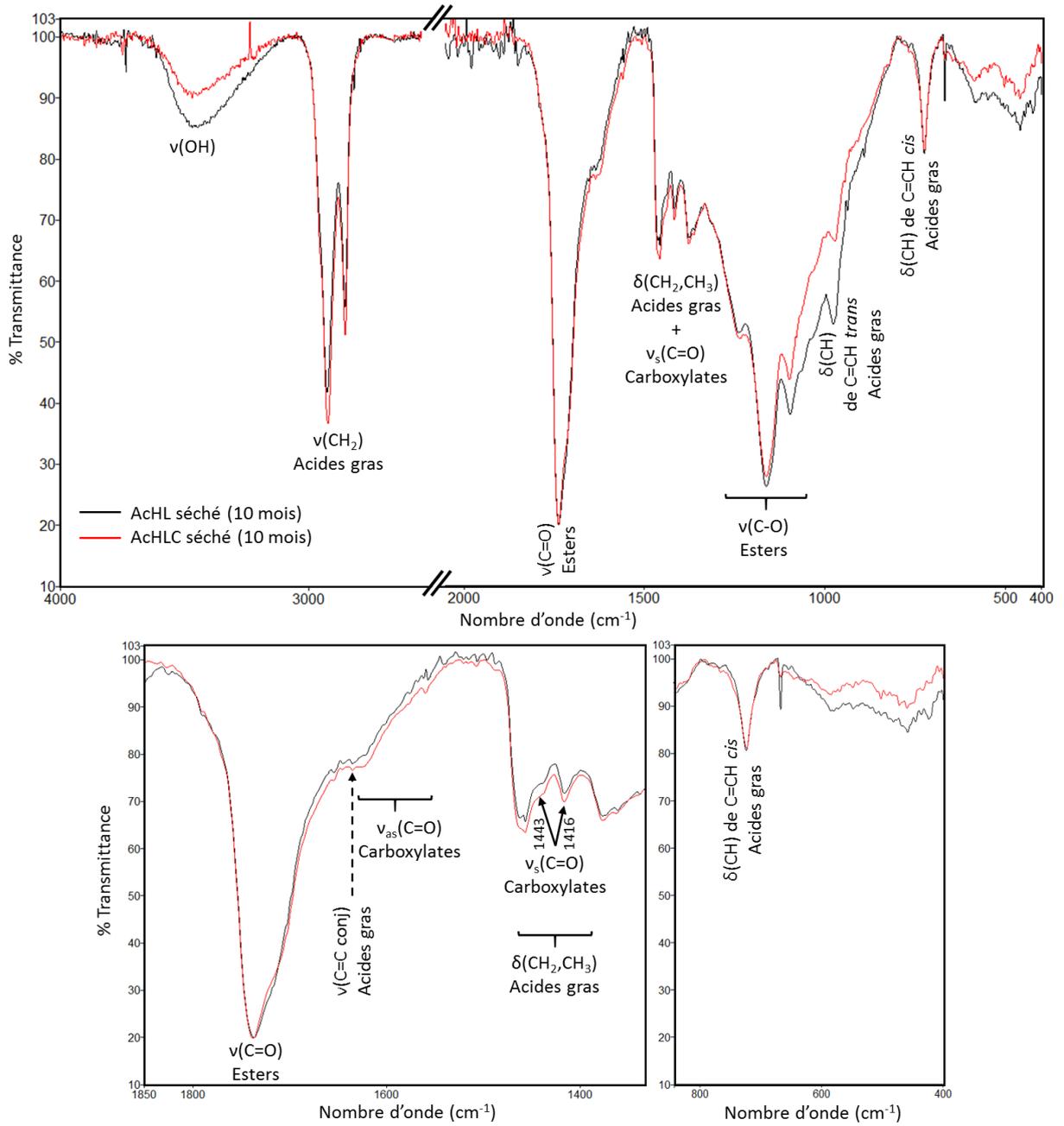


Figure A-9 : Spectres FTIR des mélanges séchés AcHL (en noir) et AcHLC (en rouge).

Annexes

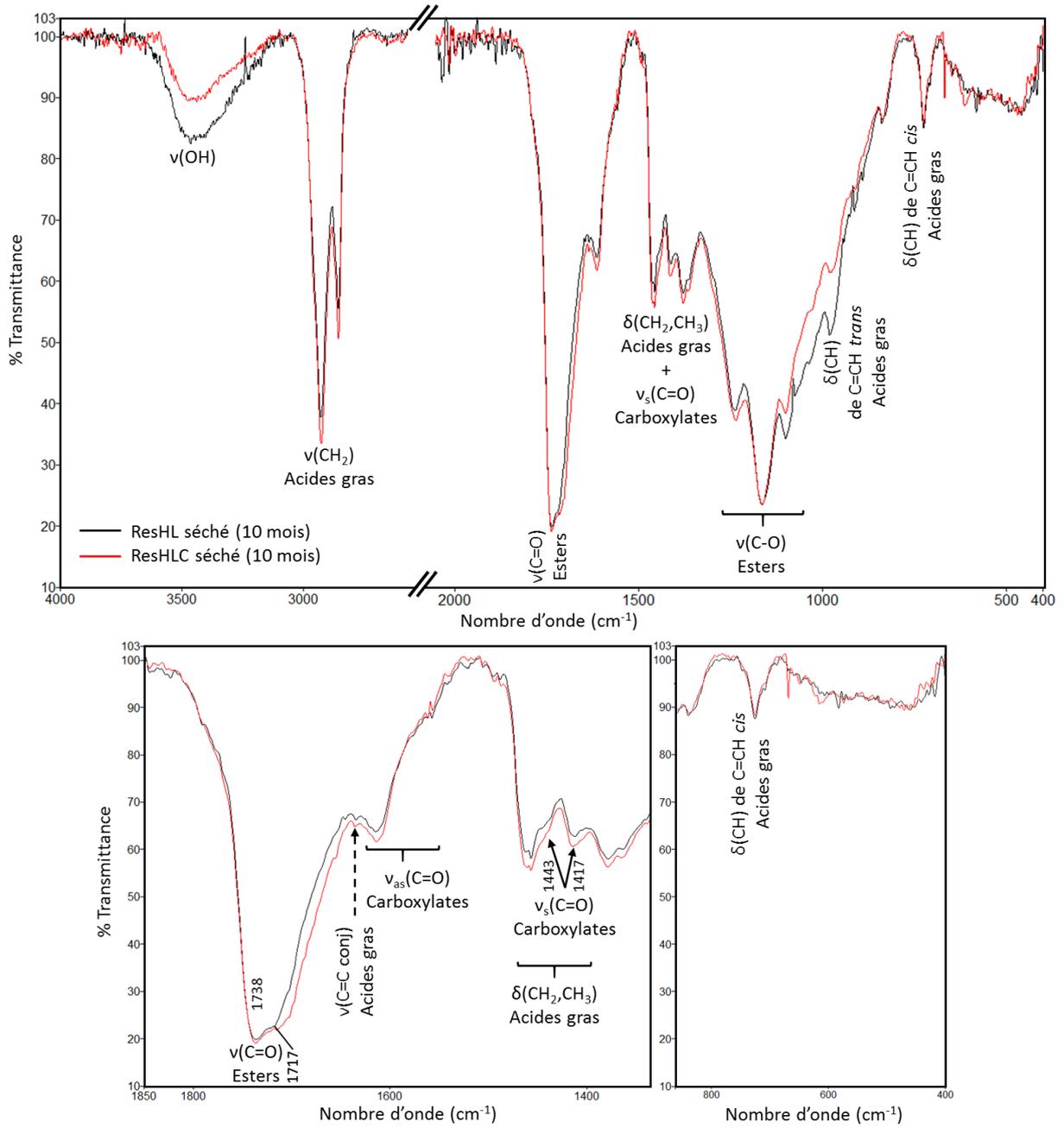


Figure A-10 : Spectres FTIR des mélanges séchés ResHL (en noir) et ResHLC (en rouge).

2. Comparaison par spectroscopie Raman des films séchés AcHLC et ResHLC avec les mélanges à base d'huile de lin crue

Comme énoncé dans le Chapitre IV, seules les bandes de l'huile sont détectées en Raman, aussi bien pour le film d'AcHL séché que pour celui d'AcHLC séché (Figure A-11). Quelques différences sont observées entre les deux mélanges : les bandes de déformation $\rho(\text{CH}_2)$ et $\delta(\text{CCH})$ à 867 cm^{-1} et $\nu(\text{C}=\text{C})$ à 1634 et 1653 cm^{-1} sont moins intenses sur le spectre d'AcHLC. Au contraire, le massif de bandes attribuées à l'élongation des groupements CH_3 à 2857 , 2900 et 2933 cm^{-1} est plus intense que pour AcHL.

Les résultats des analyses par Raman confirment les observations faites en FTIR à propos de modifications au niveau des liaisons $\text{C}=\text{C}$, qui constituent la principale différence entre les deux types d'huile.

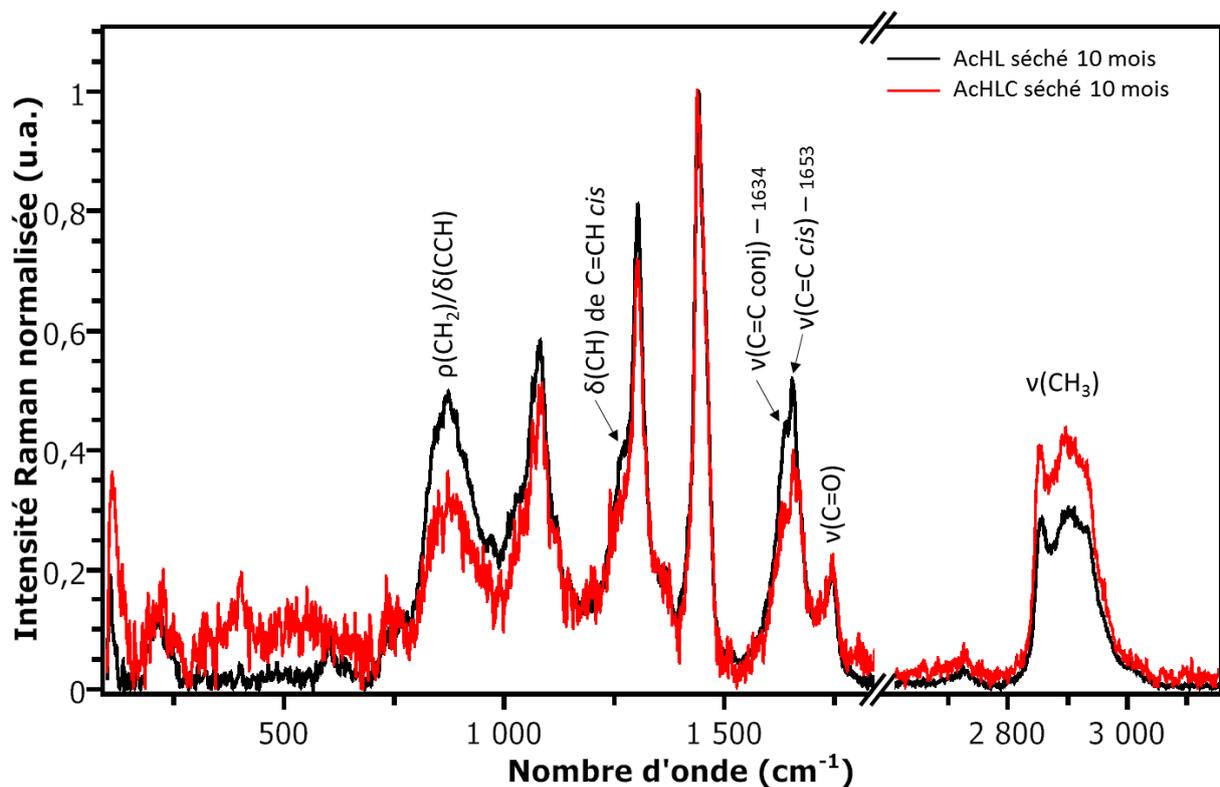


Figure A-11 : Spectres Raman des mélanges séchés AcHL (en noir) et AcHLC (en rouge).

Les mêmes remarques peuvent être faites lors de la comparaison des spectres Raman des films ResHL et ResHLC, pour les bandes $\nu(\text{CH}_3)$ et $\nu(\text{C}=\text{C})$ (Figure A-12).

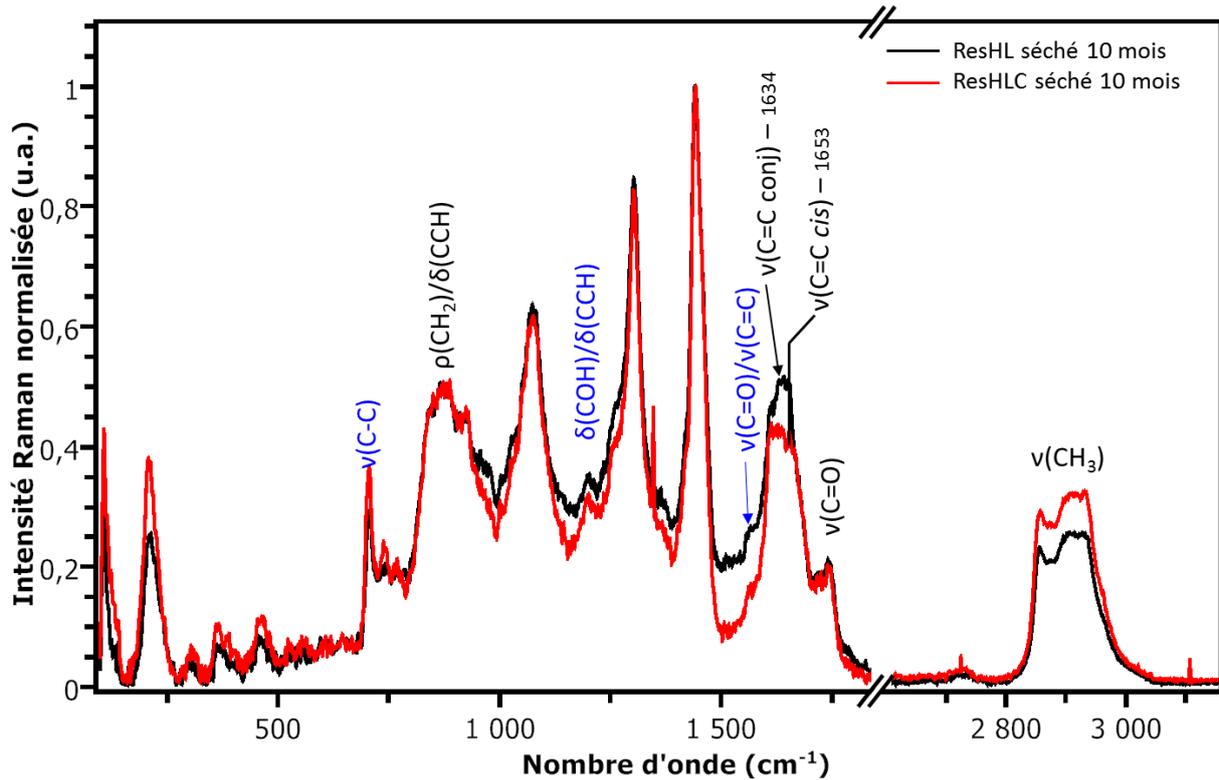


Figure A-12 : Spectres Raman des mélanges séchés ResHL (en noir) et ResHLC (en rouge). Les modes de vibration en bleu sont attribués au pigment, ceux en noir sont dus à l'huile.

3. Vieillessement des systèmes modèles pigment/liant

3.1. Analyses FTIR-ATR du mélange AcHLC

La comparaison des différents types de vieillissement dans le cas du mélange AcHLC met en évidence des différences plus importantes entre vieillissement naturel et vieillissements artificiels qu'entre mélange séché 10 mois et vieilli naturellement (Figure A-13). Cela s'explique par le fait que l'huile de lin cuite est plus stable que l'huile crue, ce qui permet au mélange AcHLC d'être moins sujet aux modifications qu'AcHL au cours du vieillissement naturel. La couleur du film, restée totalement verte, en est également la preuve.

Le même classement des méthodes de vieillissement est valable pour AcHLC que pour AcHL : celui ayant le moins d'effet est le vieillissement naturel, puis vient le vieillissement thermique et enfin le photovieillessement. Il faut cependant rappeler que l'échantillon AcHLC illuminé à 410 nm ne brunit pas – il devient seulement un peu plus bleu-vert –, par conséquent les tendances que l'on relève concernant les bandes liées à l'huile – augmentation de l'intensité des bandes à 822, 1094, 1236, 1625, 1714 et 1785 cm^{-1} et diminution de celle des bandes à 2922, 2853 et 978 cm^{-1} – ne sont pas liées au changement chromatique.

Annexes

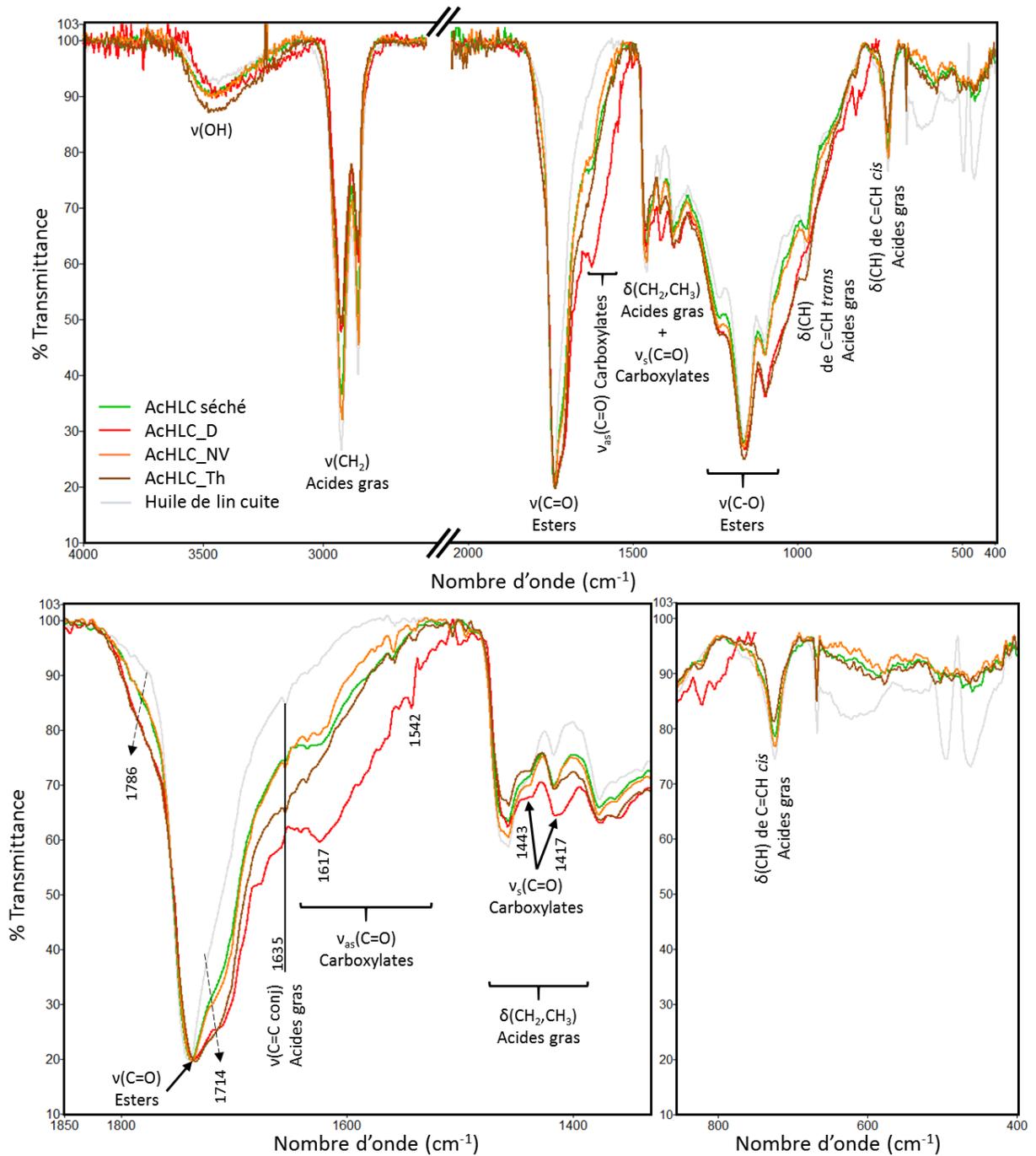


Figure A-13 : Spectres FTIR-ATR du mélange AcHLC séché (en vert), vieilli à la diode (en rouge), vieilli naturellement (en orange) et vieilli thermiquement (en brun). Le spectre de l'huile de lin cuite séchée 10 mois est rappelé en gris. En bas à gauche, agrandissement de la région [1350 cm⁻¹ ; 1850 cm⁻¹], contenant notamment les bandes caractéristiques des carboxylates de cuivre. A droite, agrandissement de la région [400 cm⁻¹ ; 850 cm⁻¹] contenant les éventuelles bandes des liaisons Cu-O.

3.2. Analyses Raman des trois mélanges AcHLC, ResHL et ResHLC

Les différents vieillissements ayant le même effet sur tous les mélanges, les observations faites au Chapitre IV pour le cas du film AcHL restent valables pour les trois autres mélanges (Figure A-14 à Figure A-16).

Les tendances relevées au sujet des bandes attribuées aux doubles liaisons C=C sont la preuve de changements au sein de la matrice organique au cours du vieillissement des échantillons.

Malgré un rapport signal/bruit qui se dégrade en allant vers les grandes énergies, il est remarqué que l'intensité des bandes attribuées à $\nu(\text{OH})$ vers 3200 cm^{-1} diminue avec le vieillissement.

Ces observations, associées à celles faites dans le cas des analyses en FTIR, montrent que la matrice organique subit des modifications au cours du vieillissement et de l'altération des échantillons, sans forcément que l'on puisse les attribuer au changement chromatique, puisque les mêmes évolutions sont visibles sur les spectres d'échantillons qui n'ont pas tous brunis. Aucune modification structurale majeure ne peut de ce fait être reliée au brunissement. Lorsque l'on compare les types de vieillissement, les spectres des échantillons vieillis naturellement semblent en fait correspondre à un état intermédiaire entre échantillons séchés 10 mois et vieillis thermiquement, confirmant les observations faites en colorimétrie et en FTIR.

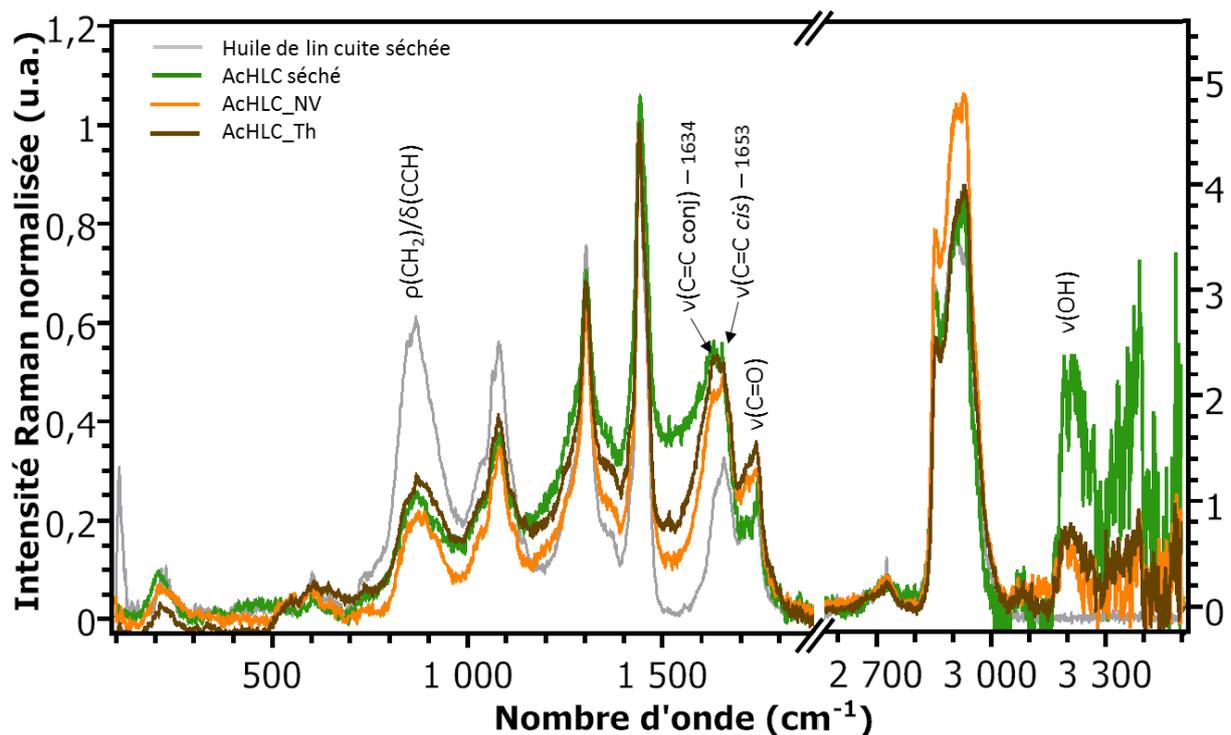


Figure A-14 : Spectres Raman du mélange AcHLC séché 10 mois (en vert), vieilli naturellement (en orange) et vieilli thermiquement (en brun). Le spectre de l'huile de lin cuite séchée 10 mois est rappelé en gris.

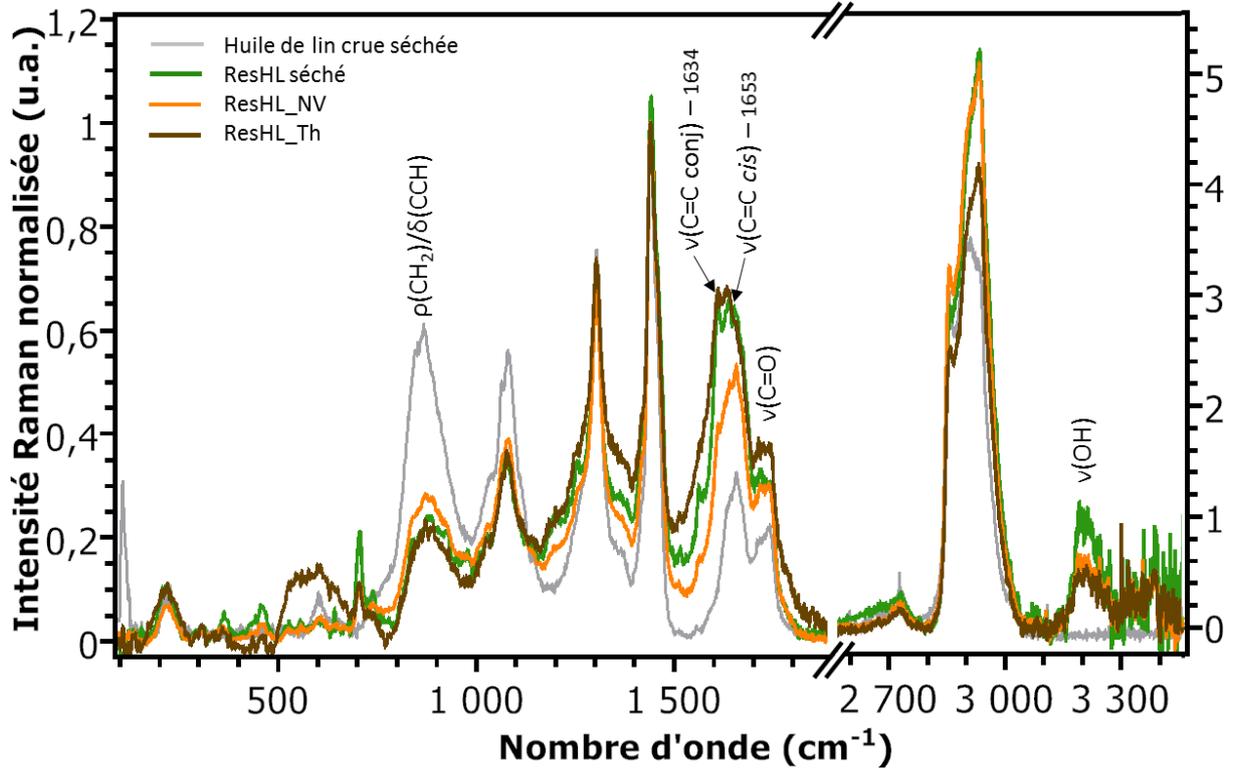


Figure A-15 : Spectres Raman du mélange ResHL séché (en vert), vieilli naturellement (en orange) et vieilli thermiquement (en brun). Le spectre de l'huile de lin crue séchée 10 mois est rappelé en gris.

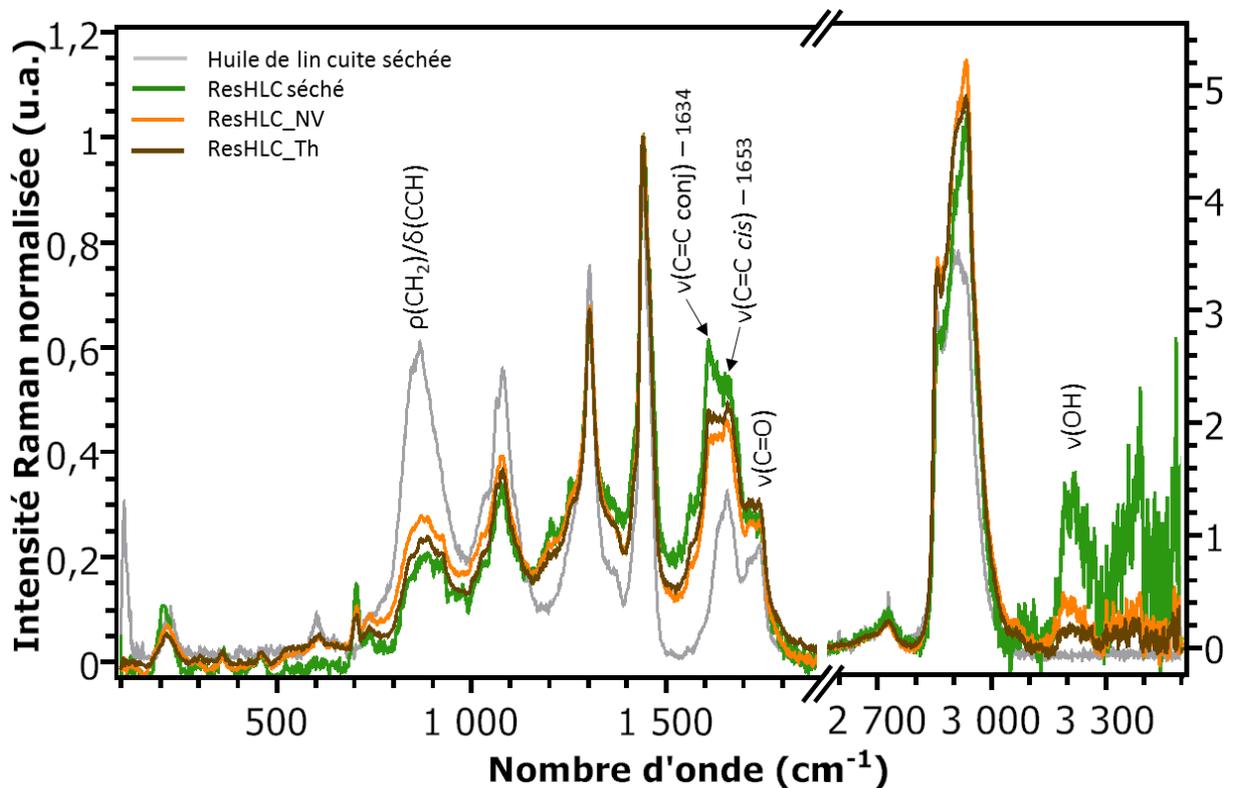


Figure A-16 : Spectres Raman du mélange ResHLC séché (en vert), vieilli naturellement (en orange) et vieilli thermiquement (en brun). Le spectre de l'huile de lin cuite séchée 10 mois est rappelé en gris.

ANNEXE 5 – Spectres FTIR de référence des argiles

La Figure A-17 présente des spectres de référence des argiles, provenant de la littérature [Vaculíková et Plevová 2005; Madejová et al. 2017], et que nous avons comparés avec nos spectres issus des échantillons historiques, afin d'identifier la bande intense qui apparaît dans les zones brunes autour de 1030 cm^{-1} (voir paragraphe IV.D.3.2.b).

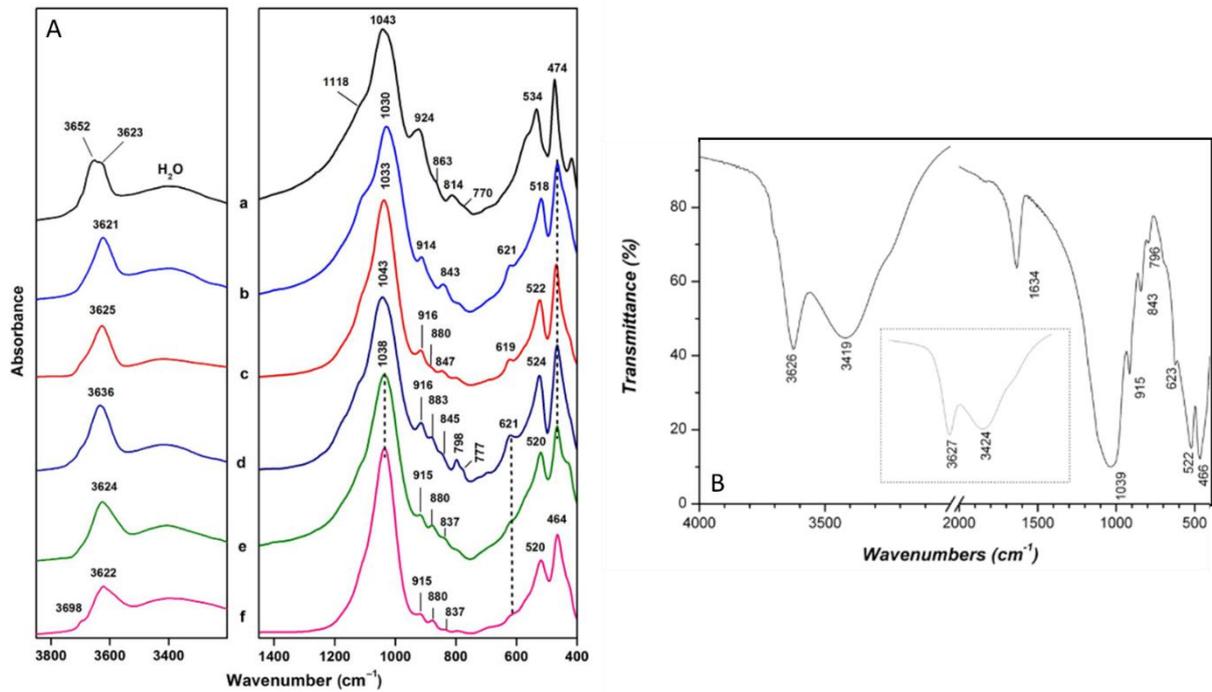


Figure A-17 : A) Spectres FTIR de différentes argiles de type Al-/Fe-smectites [Madejová et al. 2017]. B) Spectre FTIR de Montmorillonite [Vaculíková et Plevová 2005].

ANNEXE 6 – Analyses par RPE et absorption UV-Visible

1. Conditions expérimentales

Nous indiquons dans cette partie les conditions opératoires mises en œuvre dans l'expérience de photovieillissement par illumination à 410 nm décrite dans le Chapitre V (Figure A-18).

Les échantillons sont étalés chacun sur une lame de verre de forme carrée, d'environ 5 mm de côté et d'épaisseur 1 mm. L'épaisseur du film de mélange pigment/huile est d'environ 0.3 mm.

Nous rappelons que les pigments sont dispersés dans l'huile de lin – crue ou cuite – aux concentrations suivantes : 5 % en masse dans le cas de l'acétate de cuivre, et 1.1 % en masse dans celui du résinate de cuivre.

Comme précisé dans le Chapitre II, la zone illuminée par la diode électroluminescente est un disque d'environ 2 mm de rayon.

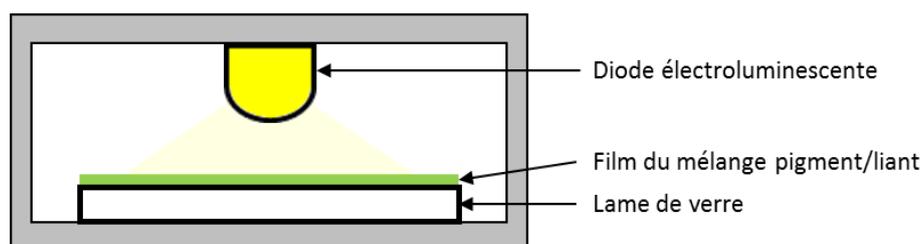


Figure A-18 : Schéma descriptif de l'expérience de photovieillissement.

2. Paramètres de simulation des complexes de Cu^{II} monométalliques

Il est fait mention dans le Chapitre V de complexes de cuivre avec un seul Cu^{II} , que nous avons appelés « monomères », formés au cours du mélange/séchage de l'acétate de cuivre avec l'huile. Les spectres de monomères rencontrés ainsi dans les échantillons modèles ont été simulés avec un jeu de paramètres qui varient peu d'un échantillon à un autre. Ces paramètres de simulation sont présentés dans le Tableau A-5. Les films séchés sont indiqués « t_0 » et les films illuminés à 410 nm pendant 16h à la diode électroluminescente sont nommés « illuminé 16h ».

L'origine des paramètres g , A et ΔB est expliquée dans la partie II.C.2.4. Les paramètres g -strain et A -strain correspondent à la distribution des valeurs respectivement de g et A , responsable en partie de l'élargissement des raies. Les valeurs de g -strain selon x et y étant identiques, elles sont regroupées sous l'appellation « g -strain \perp », et il en va de même pour A -strain.

Monomère	Résinate de cuivre seul		ResHLC t ₀	ResHLC Illuminé 16h		AcHLC t ₀	AcHLC Illuminé 16h	AcHL t ₀	AcHL Illuminé 16h
	(H)	(Ab)	(H)	(H)	(V)	(H)	(H)	(H)	(H)
g _x	2,047	2,05	2,05	2,047	2,46	2,05	2,055	2,05	2,048
g _y	2,069	2,05	2,069	2,069	2,46	2,065	2,063	2,069	2,065
g _z	2,299	2,325	2,299	2,299	2,325	2,295	2,31	2,299	2,31
A _x (mT)	1.7	0.5	1.7	1.7	0.5	1.7	1.7	1.7	1.7
A _y (mT)	1.0	0.5	1.0	0.7	0.5	1.0	0.5	1.0	0.5
A _z (mT)	16.0	13.4	15.2	16.0	13.4	15.2	13.9	15.2	13.9
g-strain ⊥	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
g-strain z	0,03	0,03	0,05	0,03	0,03	0,05	0,05	0,05	0,05
A-strain ⊥ (mT)	0.3	1.0	0.3	0.3	1.0	0.3	0.5	0.5	0.5
A-strain z (mT)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ΔB (mT)	0,8	0,8	1,7	0,8	0,8	1,7	1,7	1,7	1,7

Tableau A-5 : Paramètres de simulation RPE des monomères de Cu^{II} des échantillons modèles (résinate de cuivre seul et mélanges pigment/liant, séchés et illuminés à 410 nm pendant 16h).

Nous avons vu que dans le cas du résinate de cuivre seul, la simulation indique que le spectre est la superposition d'au moins deux monomères, (H) et (Ab) (Figure A-19). En revanche, sur le spectre du mélange ResHLC séché (Figure A-20), seul le signal du monomère (H) est présent. Cela signifie que le monomère (Ab) a réagi avec l'huile pour se transformer en monomère (H). Par conséquent, le monomère (Ab) correspond vraisemblablement à un complexe monométallique possédant des ligands abiétate, ce monomère se formant lors de la préparation du résinate de cuivre. Les ligands abiétate sont ensuite complètement échangés par les ligands carboxylate majoritaires de l'huile lors du mélange suivi du séchage du film, conduisant ainsi exclusivement au monomère (H).

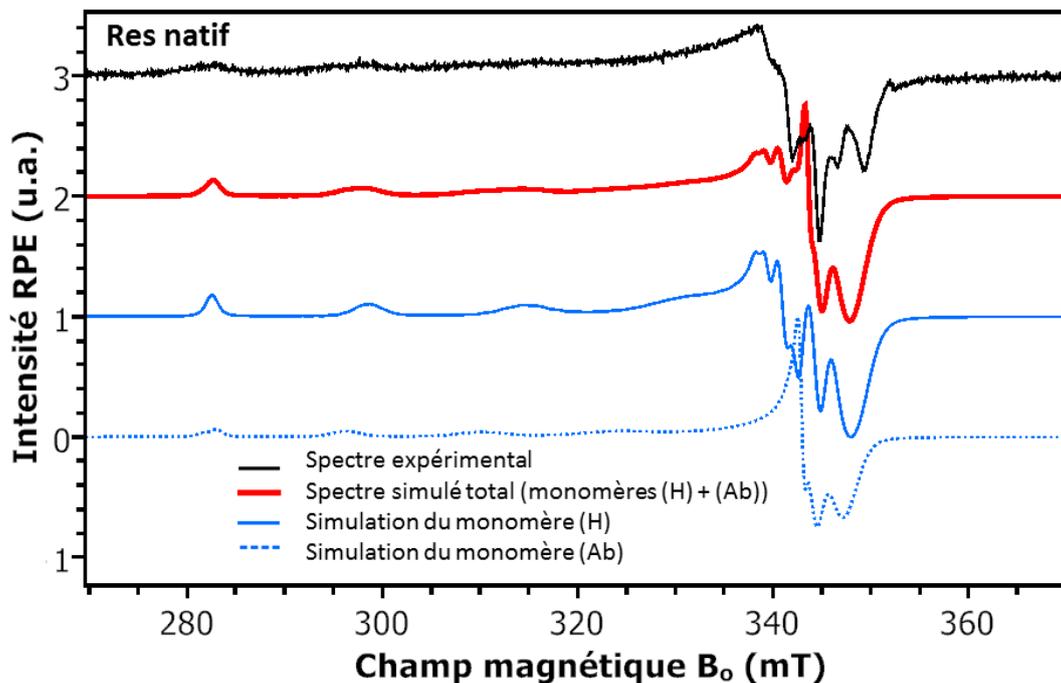


Figure A-19 : Spectres de monomère du résinate de cuivre natif. Le spectre expérimental est en noir, la simulation totale est en rouge. Les deux monomères sont simulés individuellement en bleu (trait continu pour le monomère (H), pointillés pour le monomère (Ab)). Le poids relatif des deux monomères (H) et (Ab) dans la simulation totale est de 0.5 et 0.8 respectivement.

Les paramètres de simulation des spectres des monomères, détaillés dans le Tableau A-5, montrent que le même monomère (H) est formé lors du séchage des films pigment/huile de lin, quel que soit le pigment utilisé. Cela confirme bien que ces monomères proviennent de la destruction partielle des dimères sous l'effet de l'échange des ligands acétates et abiétates pontant par des ligands carboxylate de l'huile.

Le spectre RPE de l'échantillon ResHLC illuminé 16h à 410 nm nécessite de superposer au moins deux types de monomères (Figure A-21). L'un des monomères – monomère (H) –, de symétrie non axiale, est celui déjà présent à t_0 . L'autre monomère – monomère (V) –, de symétrie axiale, s'est formé au cours de l'illumination. Le spectre de la superposition de ces deux monomères étant quelque peu difficile à simuler, il est fort possible qu'un monomère supplémentaire soit également présent en faible quantité.

Par ailleurs, la simulation des spectres de monomères des films AcHL et AcHLC illuminés à 410 nm indique qu'aucune modification des monomères n'a lieu lors du photovieillissement de ces mélanges, les paramètres étant inchangés au cours de l'illumination.

Les paramètres détaillés dans le Tableau A-5 permettant la simulation des spectres pour les deux fréquences auxquelles ils ont été acquis – à la fois en bande X et en bande Q –, la solidité de nos simulations est ainsi démontrée.

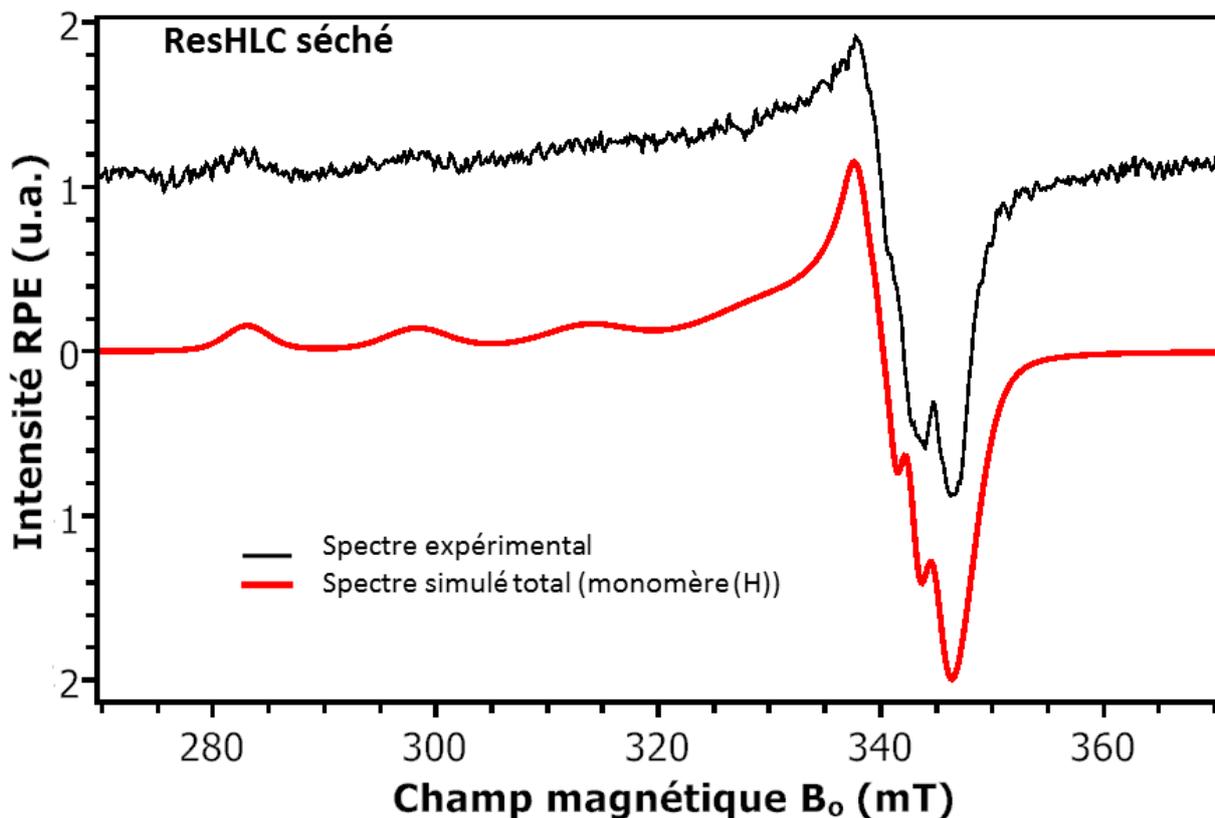


Figure A-20 : Spectres de monomère du résinate de cuivre natif. Le spectre expérimental est en noir, la simulation totale (composée uniquement du monomère (H)) est en rouge.

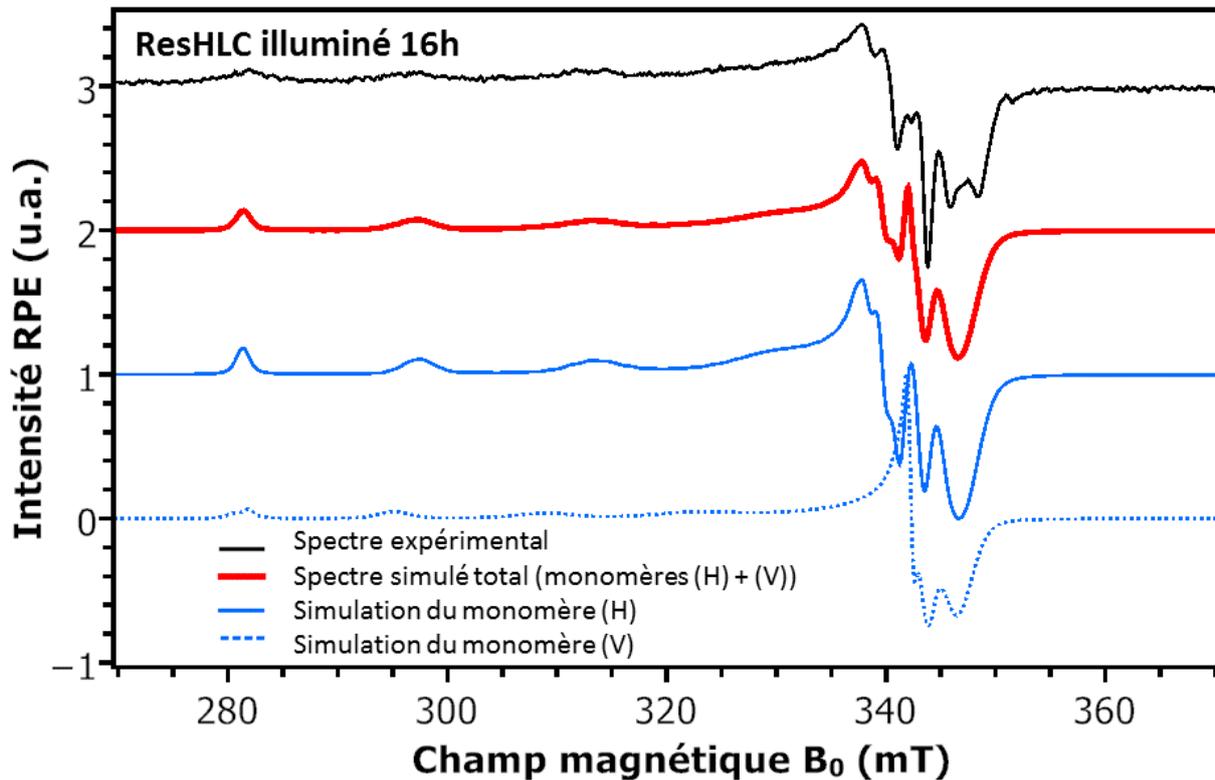


Figure A-21 : Spectres de monomère du film ResHLC illuminé pendant 16h à 410 nm. Le spectre expérimental est en noir, la simulation totale est en rouge. Les deux monomères sont simulés individuellement en bleu (trait continu pour le monomère (H), pointillés pour le monomère (V)). Le poids relatif des deux monomères (H) et (V) dans la simulation totale est de 0.65 et 0.35 respectivement.

3. Photovieillissement des pigments natifs

Une expérience de photovieillissement des pigments natifs (voir Chapitre V) a été réalisée afin de confirmer la nécessité, pour l'apparition du phénomène de brunissement, de la présence simultanée de complexes de cuivre du pigment et de doubles liaisons C=C des acides gras de l'huile.

Visuellement, aucun brunissement n'apparaît suite à l'illumination à 410 nm. Si les spectres RPE de l'acétate de cuivre avant et après illumination sont identiques, un léger élargissement des bandes d'absorption est détecté sur le spectre du pigment photovieilli (Figure A-22). Cela étant, pour des raisons de préparation d'échantillon, la quantité de matière analysée peut varier entre les deux acquisitions, et ainsi expliquer les différences observées.

Le test d'illumination a été effectué sur les deux pigments – acétate et résinate de cuivre – toutefois seuls les spectres RPE et d'absorption UV-Visible de l'acétate de cuivre sont présentés ici (Figure A-22). En effet, malgré une absence incontestable de brunissement, les spectres du résinate de cuivre illuminé présentent des variations un peu plus marquées que pour l'acétate de cuivre, signe que la matrice organique, plus importante dans le résinate que dans l'acétate de cuivre, se modifie très légèrement sous l'effet de la lumière.

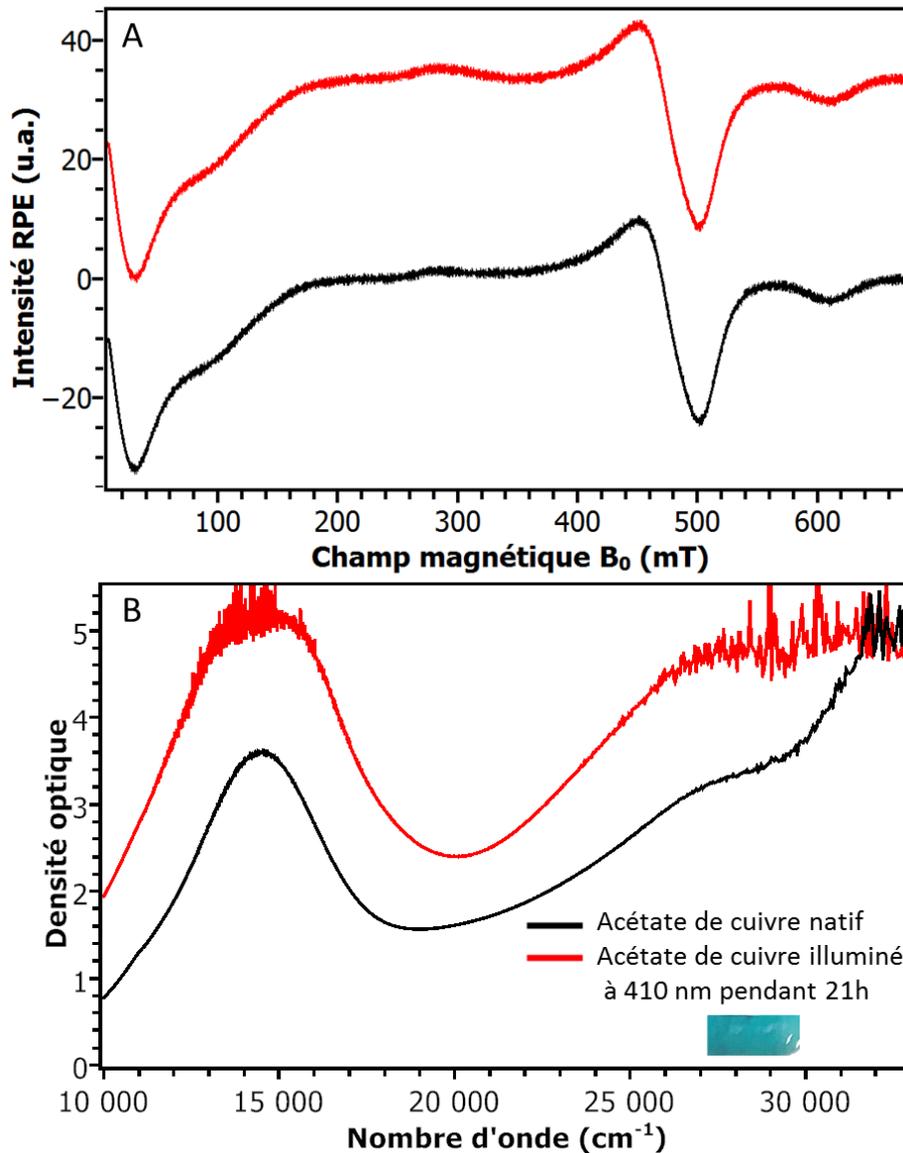


Figure A-22 : Spectres RPE en bande X (A ; $\nu = 9.86$ GHz) et d'absorption UV-Visible (B) de l'acétate de cuivre natif (en noir) et illuminé à 410 nm pendant 21h (en rouge). La zone de l'échantillon illuminée par la diode électroluminescente est présentée sur la photographie en bas à droite de la figure. Il est clair qu'aucun brunissement ne s'est manifesté au cours de l'illumination.

Cette nécessité de la présence de l'huile pour rendre l'acétate de cuivre photosensible peut s'expliquer grâce à la Figure A-23 : la différence de comportement entre l'acétate de cuivre et le mélange acétate/huile viendrait de l'état excité $^1B_{3u}$ de la transition $bLMCT$ à 27000 cm^{-1} , dans lequel l'interaction avec l'huile abaisserait la limite de dissociation du complexe de cuivre. Ainsi, dans le cas de l'acétate de cuivre seul, toute l'excitation reste confinée à l'intérieur du puits de potentiel (pointillés noirs de la Figure A-23), alors que dans le cas du mélange avec l'huile de lin, la partie haute énergie de la bande d'absorption se situe au-dessus de la limite de dissociation des ligands pontant (pointillés rouges de la Figure A-23), permettant de ce fait les réactions de transformation des complexes de Cu^{II} (A) de départ présentées au Chapitre V et la formation de complexes peroxy (C).

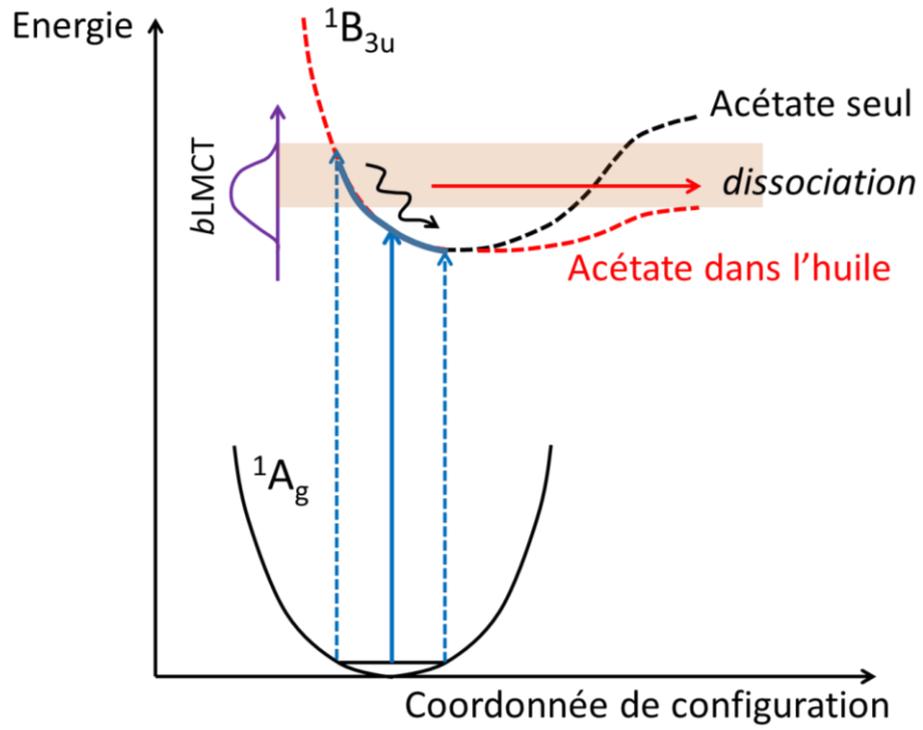


Figure A-23 : Diagramme en coordonnée de configuration de la transition optique bLMCT à 27000 cm^{-1} de l'acétate de cuivre, expliquant la photosensibilité du pigment dans le cas où il est mélangé à l'huile de lin.

ANNEXE 7 : Tableau récapitulatif du corpus d'œuvres historiques

Dans cette annexe, nous présentons les deux corpus d'œuvres historiques évoqués aux Chapitres II et III, sous forme de deux tableaux. Le premier regroupe les caractéristiques des 106 échantillons historiques, répartis en 62 œuvres, du corpus « large » considéré dans ce manuscrit. Le second correspond aux 29 œuvres du corpus « restreint », représentées par les 54 prélèvements analysés au microscope optique et au MEB/EDS. Les informations générales des œuvres ont été extraites des rapports d'analyse et de restauration de la banque de données du C2RMF. Les données spécifiques aux prélèvements résultent des observations que nous avons faites à l'aide des deux microscopes, optique et électronique.

Pour chaque œuvre sont mentionnés, dans le Tableau A-6 :

- Le titre
- Le nom de l'artiste
- La date (plus ou moins précise) de réalisation de l'œuvre
- L'École à laquelle l'œuvre est rattachée (E = espagnole; F = française ; FI = flamand ; G = germanique; I = italienne ; P = portugaise)
- Le lieu, en France, dans lequel l'œuvre est conservée
- Le support de l'œuvre (bois ou toile), lorsqu'il est précisé dans le rapport d'analyse ou de restauration (« - » signifie que l'information n'est pas disponible)

Ensuite, pour chaque échantillon prélevé dans l'œuvre correspondante, nous avons indiqué :

- Le numéro de coupe C2RMF, attribué au moment du prélèvement
- La localisation du prélèvement
- La présence d'une ou plusieurs couche(s) de vernis (« Oui ? » signifie qu'il y a suspicion de la présence d'un vernis ; « - » signifie que l'information n'est pas disponible)

Ce vernis peut avoir été appliqué par le peintre au moment de la réalisation de son œuvre, ou bien il peut être plus récent, car posé lors d'une restauration. Il est difficile d'avoir davantage de précisions à ce sujet, les campagnes de restauration ayant eu lieu au cours de l'histoire de l'œuvre n'étant pas systématiquement renseignées et archivées.

- L'état d'altération (« Oui » ou « Non ») de l'échantillon.

Annexes

Tableau A-6 : Corpus « large »	Titre	Artiste	Date	Ecole	Lieu de conservation	Support	Numéro de coupe C2RMF	Localisation du prélèvement	Vernis	Altération
	Le martyr de Sainte Ursule	Anonyme	1400-1415	G	Musée Unterlinden, Colmar	Toile	3250	Vêtement	Non	Non
	Vierge et l'Enfant entourés de quatre saints	Maître de Montefloscoli	1400-1425	I	Musée du Petit Palais, Avignon	Bois (peuplier)	2043	Chair	Oui	Oui
	Crucifixion	Anonyme	1410-1415	G	Musée Unterlinden, Colmar	Bois	2506	Vêtement	Oui	Non
	Vierge allaitant l'Enfant entre Saint Pierre et Saint François	Alvaro Pires de Evora	1411-1434	P	Musée des Beaux-Arts, Dijon	Bois (peuplier)	15749	Vêtement	Non	Oui
	Portrait de Charles VII	Jean Fouquet	1420-1481	F	Musée du Louvre, Paris	Bois	3397	Fond	Oui	Oui
	Pietà, ou déposition de croix	Jean Fouquet	1420-1481	F	Eglise de Nouans-les-Fontaines	Bois	3340	Vêtement	Oui	Oui
							3453	Vêtement	Oui	Oui
							3454	Vêtement	Oui	Oui
	Le baptême du Christ	Maître de Rheinfelden	1425-1475	G	Musée des Beaux-Arts, Dijon	Bois	17014	Fond	Oui	Oui
							17015	Fond	Oui	Non
	Calvaire avec St Job couché au pied de la croix	Francesco Francia	1447-1517	I	Musée du Louvre, Paris	Bois transposé sur toile marouflée sur bois	9600	Sol	Non	Non
	Pietà de Villeneuve-lès-Avignon	Enguerrand Quarton	v. 1455	F	Musée du Louvre, Paris	Bois (noyer)	1704	Vêtement	Oui	Oui
							1705	Vêtement	Oui	Non
	Le couronnement de la Vierge au milieu d'anges	Filippino Lippi et Alonso Berruguete (collaboration)	1457-1504	I	Musée du Louvre, Paris	Bois	3677	Vêtement	Non	Non
3680							Vêtement	Non	Non	
3681							Vêtement	Non	Non	
3682							Vêtement	Non	Non	
3689							Vêtement	Non	Non	
3697	Vêtement	Non	Non							

Annexes

Tableau A-6 : Corpus « large »	Titre	Artiste	Date	Ecole	Lieu de conservation	Support	Numéro de coupe C2RMF	Localisation du prélèvement	Vernis	Altération
	La Vierge et l'Enfant à la Colombe	Piero di Cosimo	1461-1521	I	Musée du Louvre, Paris	Bois	18357	Vêtement	Oui ?	Non
							18381	Vêtement	Oui ?	Non
							18544	Vêtement	Non	Oui
	Vierge de Pitié	Simon Marmion	1465-1529	FI	Musée des Beaux-Arts, Dijon	Bois (chêne)	16758	Sol	Non	Oui
	Sainte Catherine d'Alexandrie	Marco d'Oggiono	v. 1467-1524	I	Direction des Monuments Historiques, Paris	Bois	6633	Vêtement	Non	Non
							6635	Vêtement	Non	Oui
	Retable de Saint Etienne	Maître d'Uttenheim et Michale Pacher	1470	G	Musée Anne de Beaujeu, Moulins	Bois	4269	Végétation	Non	Non
							4276	Vêtement	Non	Oui
							4277	Vêtement	Oui	Non
							4278	Vêtement	Oui	Oui
	Saint Jean-Baptiste	Luca di Paolo di Niccolo Paoluccio	1470-1473	I	Musée du Petit Palais, Avignon	Bois (peuplier)	1888	Fond	Non	Oui
	Saint Jean l'Evangeliste et Saint Erasme (volet gauche face interne) Saint Pierre et Saint Jacques le Majeur (au revers)	Anonyme	1475-1499	G	Musée Unterlinden, Colmar	Bois	2011	Vêtement	Non	Non ?
							2013	Vêtement	Oui	Non
	La Vierge et l'Enfant	Giovanni Bellini	1475-1516	I	Collection particulière	Bois (peuplier)	16575	Végétation	Oui	Non ?
Deux Saints	Niccolo da Foligno	1477-1480	I	Musée du Petit Palais, Avignon	Bois (peuplier)	1451	Sol	Oui	Non	
						1452	Vêtement	Oui	Non	
Vierge à l'Enfant entre Saint Jean-Baptiste et Sainte Madeleine	Piero di Cosimo (attribué à)	v. 1480	I	Musée des Beaux-Arts, Strasbourg	Bois	2356	Vêtement	Oui	Non	
						2358	Vêtement	Oui	Oui	

Annexes

	Titre	Artiste	Date	Ecole	Lieu de conservation	Support	Numéro de coupe C2RMF	Localisation du prélèvement	Vernis	Altération
Tableau A-6 : Corpus « large »	Retable des Dominicains	Martin Schongauer (atelier)	1480-1490	G	Musée Unterlinden, Colmar	Bois	15754	Vêtement	Oui	Non
	Vierge à l'Enfant entre deux anges	Maître de Santo Spirito	1480-1500	I	Musée des Beaux-Arts, Dijon	Bois	17193	Végétation	Non	Non
							17194	Végétation	Non	Non
	La circoncision (panneau dextre)	Maître à l'oeillet de Baden	1480-1500	G	Musée des Beaux-Arts, Angers	Bois (sapin)	2771	Vêtement	Oui	Non
							2799	Vêtement	Oui	Non
	<i>La Navicella</i>	Antoniazio Romano	v. 1485	I	Musée du Petit Palais, Avignon	Bois transposé sur toile	199	Fond	Non	Non
	Audience d'une ambassade vénitienne dans une ville orientale	Anonyme, anciennement attribué à Gentile Bellini	v. 1488-1496	I	Musée du Louvre, Paris	Toile	14317	Végétation	Oui ?	Non
							14318	Vêtement	Oui ?	Non
	La Belle Ferronnière	Leonardo da Vinci	1495-1497	I	Musée du Louvre, Paris	Bois (noyer)	18488	Fond	Oui	Oui
	Assomption de la Vierge	Ludovico Brea	1495-1512	F	Musée du Petit Palais, Avignon	Bois (peuplier)	472	Vêtement	Non	Oui
	La Vierge et l'Enfant entre Saint Jean l'Evangéliste, Sainte Brigitte de Suède et deux anges	Ansano Ciampanti	Fin XV ^e siècle-début XVI ^e siècle	I	Musée du Petit Palais, Avignon	Toile	2160	Vêtement	Non	Non
	Portrait d'homme, dit de Giulio Romano	Francesco Salviati (attribué à)	Première moitié du XVI ^e siècle	I	Musée du Louvre, Paris	Bois (peuplier)	15228	Fond	Non	Oui
							15229	Fond	Non	Oui
Retable de Saint Nicolas de Tolentino : L'ange	Raphaël	1501	I	Musée du Louvre, Paris	Bois	3976	Vêtement	Oui	Non	

Annexes

Tableau A-6 : Corpus « large »	Titre	Artiste	Date	Ecole	Lieu de conservation	Support	Numéro de coupe C2RMF	Localisation du prélèvement	Vernis	Altération
	Saint, dit parfois Saint Paul	Perugino	v. 1502	I	Musée du Louvre, Paris	Bois	3129	Vêtement	Oui	Non
	Crucifixion	Andrea del Solario	1503	I	Musée du Louvre, Paris	Bois (peuplier)	2797	Vêtement	Oui	Non
	Puy d'Amiens, Vierge de Pitié	Anonyme	1503	F	Thermes de Cluny, Musée national du Moyen-Age, Paris	Bois (chêne)	16967	Sol	Oui	Oui
	Pietà	Andrea del Solario	1504-1507	I	Musée du Louvre, Paris	Toile (marouflée sur bois)	2550	Vêtement	Oui	Non
	La Vierge entre les Vierges	Gérard David	1509	Fl	Musée des Beaux-Arts, Rouen	Bois (chêne)	17142	Vêtement	Oui	Non
	Madone de Lorette	Raphaël	1509-1510	I	Musée Condé, Chantilly	Bois (peuplier)	2066	Fond	Oui	Non
							2068	Vêtement	Oui	Non
							2076	Fond	Oui	Oui
							2077	Fond	Oui	Oui
							2101	Vêtement	Oui	Oui
							2102	Fond	Oui	Non
	Sainte Anne	Leonardo da Vinci	1510	I	Musée du Louvre, Paris	Bois (peuplier)	17135	Végétation	Non	Oui
							17469	Végétation	Non	Oui
	Retable d'Issenheim	Matthias Grünewald	1512-1516	G	Musée d'Unterlinden, Colmar	Bois	18157	Végétation	Oui	Oui
18159							Végétation	Non	Non	
Le Sommeil de Vénus et de l'Amour	Niccolo dell'Abate	v. 1512-1571	F	Musée des Beaux-Arts, Quimper	Bois	2230	Tenture	Oui	Non	
La Sainte Famille, dite « Grande Sainte Famille de François Ier »	Atelier de Raphaël et Giulio Romano	1518	I	Musée du Louvre, Paris	Toile	4221	Sol	Non	Non	
						4222	Tenture	Non	Non	
Portrait d'Andrea del Sarto (?)	Pier Francesco Foschi	v. 1525	I	Musée Condé, Chantilly	Bois (peuplier)	4233	Fond	Oui	Non	
La Vénus du Pardo, à tort « Jupiter et Antiope »	Titien	1530-1560	I	Musée du Louvre, Paris	Toile	17022	Vêtement	Non	Non	
						17153	Végétation	Oui	Oui	

Annexes

Tableau A-6 : Corpus « large »	Titre	Artiste	Date	Ecole	Lieu de conservation	Support	Numéro de coupe C2RMF	Localisation du prélèvement	Vernis	Altération
	Déposition de croix	Agnolo Bronzino	1535-1545	I	Musée des Beaux-Arts et d'Archéologie, Besançon	Bois	14331	Vêtement	Oui	Non
	La Vierge à la treille	Hans Baldung	1539	G	Musée des Beaux-Arts, Strasbourg	Bois (tilleul)	2375	Végétation	Non	Non
	Saint Jérôme en méditation	Georg Pencz (attribué à)	Après 1548	G	Musée du Louvre, Paris	Toile	2712	Tenture	Oui	Non
							2713	Fond	Oui	Non
							2714	Fond	Non	Non
	Eva Prima Pandora	Jean Cousin	1550	F	Musée du Louvre, Paris	Bois	17969	Fond	Non	Oui
	L'arrestation du Christ	Herri Met de Bles	v. 1550	F	Musée des Arts décoratifs, Paris	NC	3661	Vêtement	Oui	Oui
	L'adoration des Bergers	Jacopo Bassano	1550-1600	I	Musée départemental d'art ancien et contemporain, Epinal	Toile	17141	Vêtement	Non	Oui
	« Noli me tangere », ou le Christ jardinier apparaît à Sainte Madeleine	Agnolo Bronzino	v. 1560	I	Musée du Louvre, Paris	Bois (peuplier)	3473	Fond	Oui	Oui
							3474	Fond	Oui	Non
	Saint Ignace d'Antioche et Saint Polycarpe de Smyrne	Guy François (attribué à)	v. 1578-1650	F	Musée Crozatier, Le Puy-en-Velay	Toile	4518	Tenture	Non	Oui
La Vierge allaitant l'Enfant	Anonyme	XVI ^e siècle	I	Musée Magnin, Dijon	Bois (peuplier)	15300	Fond	Non	Oui	
Sainte Famille avec Sainte Anne	Anonyme	XVI ^e siècle	I	Musée des Beaux-Arts, Lyon	Toile	17024	Tenture	Oui	Oui	
						17025	Tenture	Non	Oui	

Annexes

Tableau A-6 : Corpus « large »	Titre	Artiste	Date	Ecole	Lieu de conservation	Support	Numéro de coupe C2RMF	Localisation du prélèvement	Vernis	Altération
	Madone de Lorette (copie)	Anonyme (d'après Raphaël)	XVI ^e siècle	I	Collection particulière	NC	3502	Fond	Non	Non
							3510	Vêtement	Oui	Non
							3511	Vêtement	Oui	Non
	Sainte Anne (copie)	Anonyme (d'après Da Vinci)	XVI ^e siècle	I	Collection particulière	Bois	16970	Végétation	Oui	Oui
	Portrait d'un homme	Attribué à Jacopo Robusti, dit le Tintoret	XVI ^e siècle	I	Musée Jacquemart-André, Fontaine-Chaalis	Toile	17305	Tenture	Oui	Non
	La caverne de Platon	Anonyme	Seconde moitié du XVI ^e siècle	I	Musée de la Chartreuse, Douai	Bois	2763	Vêtement	Oui	Non
	Le triomphe d'Henri IV	Anonyme, anciennement attribué à Claude Deruet	v. 1599-1610	F	Musée des Beaux-Arts, Orléans	Toile	3322	Végétation	Oui	Non
	Les Israélites recueillant la manne	Giovanni Francesco Romanelli	1657	I	Musée du Louvre, Paris	Toile	2894	Tenture	Non	Non
	Portrait de Madame de Longueville	Anonyme	XVII ^e siècle	I	Musée du Louvre, Paris	Toile	3996	Vêtement	Non	Oui
3997							Vêtement	Non	Non	
Judith tenant la tête d'Holopherne	Anonyme	XVII ^e siècle	I	Musée des Beaux-Arts, Quimper	Toile	17392	Vêtement	Non	Non	
						17393	Vêtement	Non	Non	
Saint guerrier	Jusepe de Ribera (anciennement attribué au Caravage)	XVII ^e siècle	E	Musée Ingres, Montauban	Toile	17844	Vêtement	Non	Non	
						17846	Vêtement	Non	Non	

Le Tableau A7 regroupe les informations suivantes, pour chaque échantillon :

- Le titre de l'œuvre de laquelle il provient, ainsi que l'artiste qui a peint l'œuvre
- Le numéro de coupe C2RMF, attribué au moment du prélèvement
- Le nombre de couches contenant les pigments verts à base de cuivre (tous états d'altération confondus)
- L'épaisseur de chacune de ces couches en micromètres
- La typologie d'altération (« NA » signifie que la couche n'est pas altérée, « Partielle » signifie que la couche est partiellement altérée, et « Totale » qu'elle l'est totalement)
- La présence de fissures dans l'échantillon (« - » signifie que l'information n'est pas disponible, car l'échantillon n'a été observé ni au microscope optique ni au MEB/EDS)

Le cas « Non » est délicat : il signifie qu'aucune fissure n'a été détectée avec la technique utilisée, précisée dans la colonne suivante (microscope optique ou MEB/EDS). Il est important de comprendre que la seule observation au microscope optique ne permet pas toujours de mettre en évidence la présence de fissures. Des analyses au MEB/EDS sont nécessaires afin de s'assurer de l'absence ou de la présence de fissures au sein des couches contenant les pigments verts à base de cuivre.

Le type d'analyses effectuées sur l'échantillon (« MO » signifie que la coupe a été observée au microscope optique uniquement, « MEB » indique qu'elle a été analysée à la fois au microscope optique et au MEB/EDS, et « - » qu'aucune analyse n'a été faite sur l'échantillon ; la précision « 2012 » signifie que les analyses au MEB/EDS ont été réalisées en 2012, lors des travaux de thèse de C. Santoro).

Annexes

Titre	Artiste	Numéro de coupe C2RMF	Nombre de couches contenant des verts au cuivre	Epaisseur des couches (µm)	Typologie d'altération	Présence de fissure ?	Type d'analyse de l'échantillon (MO/MEB)
Le martyr de Sainte Ursule	Anonyme	3250	1	75	NA	Oui	MEB
Portrait de Charles VII	Jean Fouquet	3397	2	3	Totale	Oui	MEB
				90	NA		
Pietà, ou déposition de croix	Jean Fouquet	3340	2	40	Partielle	Oui	MEB
				20	Partielle		
		3453	2	20	Partielle	Oui	MEB
				30	Partielle		
		3454	2	5	Partielle	Oui	MEB
				25	Partielle		
Le baptême du Christ	Maître de Rheinfelden	17014	2	10	Totale	Oui	MEB (2012)
				25	NA		
		17015	1	15	NA	Non	MEB
Pietà de Villeneuve-lès-Avignon	Enguerrand Quarton	1704	1	50	Totale	Oui	MO
		1705	2	50	NA	Non	MO
Sainte Catherine d'Alexandrie	Marco d'Oggiono	6633	3	10	NA	Non	MEB
				20	NA		
				15	NA		
		6635	2	15	Totale	Oui	MEB
15	Totale						
Retable de Saint Etienne	Maître d'Uttenheim et Michale Pacher	4269	1	45	NA	Oui	MO
		4276	3	20	Partielle	Oui	MO
				20	Partielle		
				10	Partielle		
		4277	2	25	NA	Non	MO
15	NA						
4278	1	25	Partielle	Non	MO		
Saint Jean-Baptiste	Luca di Paolo di Niccolo Paoluccio	1888	2	30	Totale	Oui	MEB (2012)
				30	NA		
Deux Saints	Niccolo da Foligno	1451	1	10	NA	Non	MEB
				30	NA		
		1452	1	75	NA	Oui	MEB
Vierge à l'Enfant entre Saint Jean-Baptiste et Sainte Madeleine	Piero di Cosimo (attribué à)	2356	2	40	NA	Non	MO
				10	NA		
		2358	1	30	Totale	Oui	MO
Vierge à l'Enfant entre deux anges	Maître de Santo Spirito	17193	3	40	NA	Non	MO
				10	NA		
				100	NA		
		17194	2	100	NA	Non	MO
150	NA						

Tableau A-7 : Corpus « restreint ».

Annexes

Titre	Artiste	Numéro de coupe C2RMF	Nombre de couches contenant des verts au cuivre	Epaisseur des couches (µm)	Typologie d'altération	Présence de fissure ?	Type d'analyse de l'échantillon (MO/MEB)
Assomption de la Vierge	Ludovico Brea	472	1	100	Partielle	Non	MO
Portrait d'homme, dit de Giulio Romano	Francesco Salviati (attribué à)	15228	4	5	Totale	Oui	MO
				30	NA		
				5	NA		
				30	NA		
	15229	4	40	Totale	Oui	MO	
			15	NA			
25			NA				
15			NA				
Crucifixion	Andrea del Solaro	2797	2	20	NA	Oui	MO
				15	NA		
Puy d'Amiens, Vierge de Pitié	Anonyme	16967	1	40	Partielle	Oui	MO
Pietà	Andrea del Solaro	2550	3	35	NA	Oui	MO
				10	NA		
				15	NA		
Madone de Lorette	Raphaël	2066	2	30	NA	Non	MO
				30	NA		
	2068	3	30	NA	Non	MO	
			30	NA			
			30	NA			
	2076	4	40	Partielle	Oui ?	MO	
			40	Partielle			
			40	NA			
			40	NA			
	2077	4	20	Partielle	Oui	MEB	
			30	Partielle			
			50	NA			
			50	NA			
	2101	4	40	Totale	Oui	MEB (2012)	
			30	NA			
25			NA				
25			NA				
2102	3	30	NA	Oui	MO		
		30	NA				
		10	NA				
La Vierge entre les Vierges	Gérard David	17142	3	50	NA	Non	MO
				25	NA		
				10	NA		
Sainte Anne	Leonardo da Vinci	17135	1	35	Totale	Oui	MEB
		17469	3	25	Totale	Oui	MO
	30			NA			
	10			NA			

Tableau A-7 : Corpus « restreint ».

Annexes

Titre	Artiste	Numéro de coupe C2RMF	Nombre de couches contenant des verts au cuivre	Epaisseur des couches (µm)	Typologie d'altération	Présence de fissure ?	Type d'analyse de l'échantillon (MO/MEB)
Retable d'Issenheim	Matthias Grünewald	18159	4	5	NA	Non	MO
				15	NA		
				40	NA		
				5	NA		
La Sainte Famille, dite « Grande Sainte Famille de François I ^{er} »	Atelier de Raphaël et Giulio Romano	4221	1	30	NA	Non	MEB
		4222	1	100	NA	Oui	MO
La Vénus du Pardo, à tort « Jupiter et Antiope »	Titien	17022	1	75	NA	Non	MO
		17153	2	90	Partielle	Oui	MO
	50	Partielle					
L'arrestation du Christ	Herri Met de Bles	3661	2	40	Partielle	Oui	MEB
				25	Partielle		
« <i>Noli me tangere</i> », ou le Christ jardinier apparaît à Sainte Madeleine	Agnolo Bronzino	3473	2	30	Totale	Oui	MEB
				20	NA		
		3474	3	50	NA	Non	MEB
				30	NA		
		5	NA				
La Vierge allaitant l'Enfant	Anonyme	15300	2	10	Totale	Oui	MO
				40	NA		
Sainte Famille avec Sainte Anne	Anonyme	17024	1	50	Totale	Oui	MO
		17025	1	20	Totale	Oui	MO
Madone de Lorette (copie)	Anonyme (d'après Raphaël)	3502	1	30	NA	Non	MO
		3510	1	50	NA	Oui	MO
		3511	2	50	NA	Oui	MO
				50	NA		
Sainte Anne (copie)	Anonyme (d'après Da Vinci)	16970	3	15	Totale	Oui	MEB
				45	Partielle		
				15	Totale		
Portrait de Madame de Longueville	Anonyme	3996	1	10	Totale	Oui	MEB
		3997	1	25	NA	Non	MEB

Tableau A-7 : Corpus « restreint ».

Résumé

Les pigments verts à base de cuivre étaient très répandus en peinture de chevalet entre le XV^e et le XVII^e siècle. En effet, l'acétate et le résinate de cuivre étaient fort appréciés à l'époque pour leurs qualités optiques. Malheureusement, il a été très vite remarqué que ces pigments se dégradent avec le temps, leur altération se manifestant sous la forme d'un brunissement de zones autrefois vertes.

L'objet de cette thèse est ainsi l'étude de ce changement chromatique, dans le but d'aboutir à une meilleure compréhension du phénomène de brunissement qui touche les pigments verts à base de cuivre. Pour cela, une approche particulière a été adoptée, basée sur l'étude multi-analytique comparative de deux types d'échantillons : d'une part, des prélèvements de taille submillimétrique provenant d'œuvres historiques appartenant aux collections des musées de France ; et d'autre part des systèmes simplifiés, constitués du mélange entre le pigment et l'huile, préparés au laboratoire et soumis à différents traitements visant à reproduire le phénomène de brunissement.

L'étude du corpus d'échantillons historiques a mené à considérer la lumière et le dioxygène atmosphérique comme des facteurs influençant la dégradation des verts au cuivre. L'analyse des deux types d'échantillons (historiques et systèmes modèles) par les spectroscopies de photoluminescence, vibrationnelles et d'absorption des rayons X a permis d'obtenir des résultats comparables, validant ainsi notre méthodologie.

Le suivi, par combinaison des spectroscopies RPE et d'absorption UV-Visible, de l'évolution du complexe de cuivre au cours du brunissement des systèmes modèles a abouti à une proposition de mécanisme chimique dans lequel l'altération des pigments est due à l'action conjointe de la lumière et du dioxygène atmosphérique, avec la formation de complexes peroxyo $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{O}_2^2-\text{Cu}^{\text{II}}]$ responsables du changement chromatique.

Executive summary

Copper-based green pigments were very common in easel painting between the 15th and 17th centuries. Copper acetate and copper resinate were indeed highly appreciated at that time for their optical properties. Unfortunately, these pigments have quickly been recognized to degrade over time, their alteration manifesting as a browning of formerly green areas.

The purpose of this thesis is thus to study this chromatic change, with the aim of achieving a better understanding of the browning phenomenon that affects copper-based green pigments. To this end, a particular approach has been adopted, based on the comparative multi-analytical study of two types of samples: on the one hand, submillimeter-sized samples taken from historical masterpiece paintings belonging to French Museums collections; and on the other hand simplified systems, consisting of a mixture of pigment and oil, prepared in laboratory and subjected to different treatments aiming to reproduce the browning phenomenon.

The study of the historical sample corpus led to consider light and atmospheric oxygen as factors influencing the degradation of copper greens. The analysis of the two types of samples (historical and model systems) by photoluminescence, vibrational and X-ray absorption spectroscopies allowed us to obtain comparable results, thus validating our methodology.

The monitoring of the evolution of the copper complex during the browning of model systems, by combining EPR and UV-Visible absorption spectroscopies, led us to propose a chemical mechanism that presents alteration of pigments as due to the combined action of light and atmospheric oxygen with the formation of peroxyo complexes $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{O}_2^2-\text{Cu}^{\text{II}}]$ which are responsible for the chromatic change.