

# Aglaé, <sup>ou</sup> la Beauté vue <sup>par</sup> la Science

**un accélérateur  
de particules au Louvre  
depuis 20 ans**

*Ce chapitre est dédié à la mémoire  
de Joseph Salomon, physicien,  
responsable d'AGLAÉ de 1989 à 2009,  
décédé le 3 février 2009.*

La matière constituant un objet d'art ou d'archéologie recèle de nombreux indices très utiles pour leur étude. En particulier, sa composition chimique permet d'identifier le matériau, sa provenance, les recettes de fabrication et ses éventuelles altérations. L'accélérateur de particules Aglaé a été installé au Palais du Louvre à Paris (**Figure 1**) pour permettre le développement de l'analyse non invasive des

œuvres... et offrir un nouveau regard sur leur histoire.

Mais comment est-il possible d'analyser des objets de musées sans effectuer de prélèvement ? Comment a-t-on pu ainsi résoudre des énigmes cachées derrière des œuvres d'art et des objets archéologiques ? Racontons l'histoire et l'évolution d'un instrument exceptionnel, créé par les scientifiques au service de l'Art...

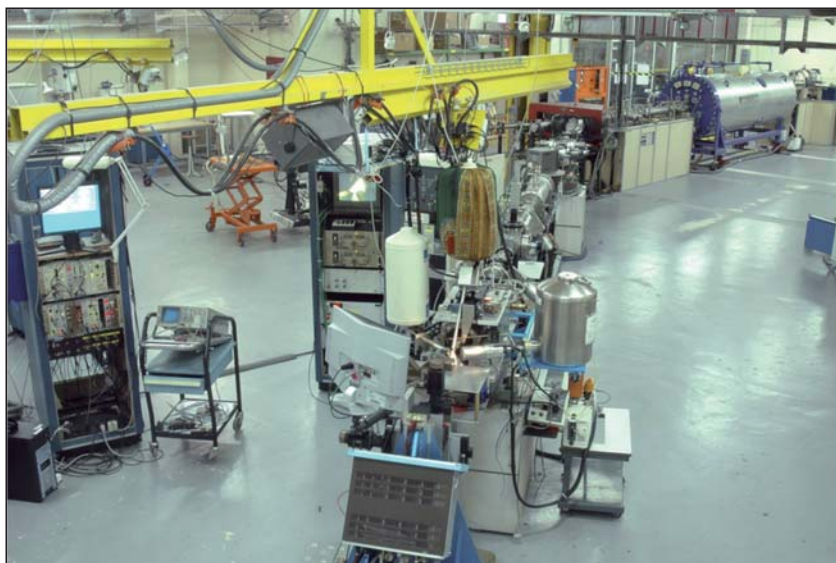


Figure 1

L'accélérateur de particules Aglaé trône dans les laboratoires souterrains du musée du Louvre et travaille pour donner vie aux œuvres d'art.

## 1 La naissance d'Aglaé et sa gestation

Depuis décembre 1987 est installé au Centre de recherche et de restauration des musées de France (C2RMF) un accélérateur d'ions qui a été baptisé Aglaé (Figure 1). C'est le nom d'une des trois Grâces de la Grèce ancienne, associée à la beauté, mais cet acronyme signifie également *Accélérateur Grand Louvre d'Analyse Élémentaire*. Un tel appareil permet de mettre à disposition des responsables des collections de musées, des scientifiques et des restaurateurs, un ensemble de techniques dites d'**analyse par faisceau d'ions** énergétiques (*Ion Beam Analysis*, IBA), couramment utilisées en physique des solides et des matériaux, et plus récemment en biologie.

Cette installation perfectionnée, complexe et performante pour analyser les matériaux a été choisie pour répondre à trois critères

essentiels dans le domaine muséologique :

- opérer d'une manière non destructive sur des œuvres ou sur des échantillons, évitant ainsi la multiplication des prélèvements ;
- présenter une grande sensibilité, augmentant considérablement le nombre d'éléments chimiques décelés simultanément, même ceux présents à l'état de traces. Car les plus infimes d'entre elles peuvent se révéler déterminantes pour fournir des critères de caractérisation de la provenance, de l'époque ou de l'authenticité des objets !
- permettre d'effectuer très rapidement l'étude de séries d'objets pour établir des rapprochements chronologiques, technologiques ou esthétiques, que l'on met en évidence simultanément grâce aux traitements des données par ordinateur.

Pour répondre à ces critères, les chercheurs du C2RMF ont développé une ligne expérimentale spécifique à Aglaé, que l'on appelle le **micro-faisceau extrait à l'air**. Ce dispositif original, dont nous allons décrire le principe (paragraphe 3), a atteint un très haut degré de sophistication. Depuis quelques années, l'intérêt de cette approche a d'ailleurs conduit des équipes européennes à demander l'accès de l'accélérateur dans le cadre de l'infrastructure intégrée Eu-ARTECH<sup>1</sup>.

1. Eu-ARTECH est un projet inscrit dans le 6<sup>e</sup> programme cadre de recherche et développement européen, et coordonné par l'université de Pérouse (Italie). Treize

**Aglaé a vingt ans aujourd'hui**, et sous son faisceau d'ions sont passés des matériaux aussi divers que des bijoux en or et en argent, des objets en alliage cuivreux, des gemmes, des objets en verre et des céramiques couvertes de glaçure, des encres et des pigments, et aussi des pierres, des os et de l'ivoire, ou encore des produits de restauration ou de corrosion, pour ne pas tout citer...

C'est pour fournir des informations précieuses aux chercheurs au cours de leurs études, dont les enjeux sont de taille : comprendre les techniques de fabrication, étudier les provenances des matériaux, rechercher des critères pour authentifier et dater des œuvres, comprendre le vieillissement des matériaux ou les conditions d'altération, en vue de leur conservation et parfois leur restauration. Autant de démarches qui contribuent à l'histoire de l'art, à l'histoire des techniques, à l'archéologie – en permettant de mieux comprendre les modes de vie des anciens à partir de l'étude du matériel – et à la muséologie, en contribuant à

---

structures de recherche de huit pays d'Europe, toutes concernées par la conservation et la connaissance des œuvres d'art, sont les partenaires de ce projet qui a démarré en juin 2004 pour durer cinq ans. Les institutions partenaires de Eu-ARTECH collaborent à des programmes qui réunissent physiciens, chimistes, spécialistes des matériaux, conservateurs, archéologues, historiens de l'art et restaurateurs. Ces institutions sont, dans leur pays, des références en matière d'étude et de conservation du patrimoine.

la conservation des œuvres et en les documentant, notamment à l'occasion d'expositions.

Retour sur vingt ans de vie pour Aglaé...

### 1.1. Un pari ambitieux

Le pari fait en 1980 d'installer un accélérateur de particules au Laboratoire de recherche des musées de France (LRMF, ancien nom du laboratoire du C2RMF. **Encart « Le C2RMF, un grand laboratoire dédié au Patrimoine »**), était fondé sur l'idée que les *techniques d'analyse par faisceaux d'ions*, couramment utilisées en sciences des matériaux, devaient permettre des avancées importantes dans la connaissance du Patrimoine, en répondant aux interrogations des conservateurs, historiens de l'art et archéologues. L'enjeu était de réaliser de 3 000 à 5 000 analyses par an sur des objets, des prélèvements mais également des aérosols pour des études environnementales dans les musées. L'avantage des méthodes d'analyses par faisceaux d'ions était leur facilité d'utilisation pour des analyses panoramiques non destructives, en série, quelles que soient les natures des matériaux constituant les œuvres d'art et les objets archéologiques.

### 1.2. Un projet se dessine

Un projet, nommé PIXE (*Particle Induced X-ray Emission*) dans un premier temps, fut lancé et reçut rapidement

## LE C2RMF, UN GRAND LABORATOIRE DÉDIÉ AU PATRIMOINE

L'histoire d'un grand laboratoire de musées n'aurait pas existé sans la découverte fondamentale des rayons X par Röntgen en 1895. On mesure combien l'analyse par rayons X a révolutionné le monde de la physique, puis le domaine de la santé. Mais son intérêt dans le domaine de l'art a été mis en évidence pour la première fois en 1920 par André Chéron, qui réalisa au musée du Louvre une radiographie du tableau *Enfant en prière* de Jean Hey, et montra qu'il était possible d'analyser les œuvres d'art en profondeur : mettre en évidence les dégradations, déterminer la composition des pigments utilisés, etc. La physique et la chimie allaient devenir des alliés précieux pour le patrimoine : comprendre les œuvres et objets archéologiques, les authentifier, les conserver, les restaurer...

C'est alors qu'est né en 1968 le **Laboratoire de recherche des musées de France** (LRMF), destiné à l'étude scientifique des œuvres d'art. En 1998, il fusionna avec le Service de restauration des musées de France, pour donner naissance au **Centre de recherche et de restauration des musées de France** (C2RMF) actuel (*Figure 2*).

A



B



Figure 2

Les locaux du Centre de recherche et de restauration des musées de France (C2RMF) (A), installés au Grand Louvre (B).

le soutien de la communauté scientifique, même si les conditions initiales n'étaient pas des plus favorables. Mais l'enthousiasme de la petite équipe des origines allait compenser certaines insuffisances (taille réduite de l'équipe, budget limité, etc.).

Le LRMF fut donc désigné maître d'œuvre en 1983 et il commença à développer des contacts étroits avec différents laboratoires du CNRS<sup>2</sup>, de l'Université, du

2. Centre national de la recherche scientifique.

CEA<sup>3</sup> et de l'IN2P3<sup>4</sup>. C'est en Comité interministériel de la recherche scientifique et technique, fin 1982, qu'une première enveloppe budgétaire fut décidée, puis complétée en 1983 par le Ministère de la Recherche, et les années suivantes par le Ministère de la Culture (sur le budget civil de la recherche et du développement). Laurent Fabius, Jack Lang et Hubert Curien ont chacun, dans leurs ministères respectifs, joué un rôle décisif dans la décision de renforcer un champ disciplinaire, considéré prometteur pour l'étude et la conservation scientifiques des biens culturels. Les directeurs des musées de France successifs furent eux aussi convaincus de l'effet d'entraînement d'un tel système d'analyse pour un laboratoire de musées.

Il fallait donc le lancer, ce projet PIXE...

Sa mise en œuvre a réellement démarré à l'automne 1983, avec l'aide de Georges Amsel, directeur du système d'analyse par faisceau d'ions (accélérateur Van de Graaf) du Groupe de Physique des Solides de l'Université Paris VII et du CNRS au campus de Jussieu (**Encart : « Aglaé et ses pères »**). Expert international de ces méthodes, aidé par Michel Menu dès 1984, il fut désigné comme chef de projet au LRMF. Un groupe d'experts fut simultanément constitué pour préciser le

cahier des charges de l'opération, G. Amsel et M. Menu ont assuré la direction scientifique et technique du projet et constitué une équipe locale compétente en installant les premiers équipements d'Aglaé sur l'accélérateur du campus de Jussieu [1].

La décision d'aller de l'avant a définitivement été prise en 1985 à la suite de la publication par Roger Bird [2] d'une étude exhaustive sur les applications des techniques d'analyse par faisceaux d'ions à l'art et à l'archéologie, suivie d'un colloque international portant sur ce même thème, organisé par le LRMF à l'Abbaye de Pont-à-Mousson début 1985 [3], grâce au soutien de l'OTAN et du Conseil de l'Europe. Dans le même temps, l'utilisation du PIXE s'imposait pour de telles études dans d'autres laboratoires de physique et la possibilité d'étudier directement les documents était démontrée sur des œuvres aussi célèbres que la Bible de Gutenberg par Thomas Cahill et Bruce Kuzko au Crocker Nuclear Laboratory de l'Université de Californie [4].

### 1.3. L'installation, enfin...

Après quelques péripéties, l'installation d'Aglaé dans les locaux souterrains du laboratoire fut décidée ; le gros œuvre du bâtiment fut réalisé en 1987 sous l'autorité de l'établissement public du Grand Louvre, ainsi que l'aménagement d'une première tranche de locaux pour l'accélérateur Aglaé (**Figure 3**) : une salle pour l'accélérateur, d'une dimension

3. Commissariat à l'énergie atomique.

4. IN2P3 : Institut national de physique nucléaire et de physique des particules, un institut du CNRS.



## AGLAÉ ET SES PÈRES

La conception de la machine et le choix de l'accélérateur ont été réalisés en relation avec le Groupe de Physique des Solides de Jussieu, sous la direction de Georges Amsel : l'accélérateur lui-même est un modèle électrostatique tandem de 2 millions de volts Pelletron 6 SDH-2 acquis auprès de la société National Electrostatic Corp. (Middletown, Wisconsin), aux États-Unis. Il permet d'accélérer des protons jusqu'à 4 MeV, des particules alpha jusqu'à 6 MeV, ainsi que des ions plus lourds (O, N, etc.). Il a été équipé dès l'origine d'une source d'ions Alphasources qui présentait l'avantage de permettre la production de particules variées (protons, deutons,  $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$ ,  $^{15}\text{N}$ ). C'est une source à cellule d'échange de charge avec une vapeur de rubidium, dont le fonctionnement est apparu par la suite assez capricieux. Elle a été complétée par la suite, en 1995, par une source radiofréquence à haute brillance Duoplasmatron plus adaptée pour la production des protons et deutons, brillante, stable dans le temps et plus simple à mettre en œuvre [5].

Avec l'arrivée du physicien Joseph Salomon en 1985, puis de Thomas Calligaro en 1986, tous deux physiciens nucléaires formés au Centre de recherche nucléaire de Strasbourg, le cœur de l'équipe technique de l'accélérateur était en place. Cette équipe a été complétée par Jacques Moulin, ingénieur au Groupe de Physique des Solides de Jussieu. À partir de 1989, et grâce à l'action des directeurs du laboratoire, Maurice Bernard puis Jean-Pierre Mohen, et de leur adjoint Jean-Michel Dupouy, puis de Jean-Claude Dran, responsable du groupe Aglaé de 1995 à 2003, l'équipe se renforcera par l'arrivée de deux ingénieurs d'études, un pour les développements mécaniques et l'autre pour ceux liés à l'électronique et à la détection. Aujourd'hui, cette équipe est constituée de Lucile Beck (physicienne, responsable du groupe), Brice Moignard (mécanique et machine), Laurent Pichon (acquisition et électronique) et Thierry Guillou (mécanique et sécurité).



Figure 3

Salle de la machine avant l'installation d'Aglaé.

de 15 x 30 mètres, sans pilier, une salle de contrôle accompagnée de pièces techniques et une salle de réunion.

La volonté de pouvoir mettre en œuvre des techniques utilisant des faisceaux de deutons<sup>5</sup> imposa alors une protection anti-neutrons et la réalisation autour de la salle (murs, sols, plafonds) d'une dalle d'une épaisseur d'un mètre de béton, ainsi qu'un accès par des chicanes anti-radiations et une porte

roulante en béton de 80 cm d'épaisseur. La distribution et la circulation des effluents firent également l'objet d'une étude particulière : extraction des gaz polluants et distribution d'eau de refroidissement déminéralisée par des échangeurs branchés sur un réseau d'eau froide. La distribution du courant électrique fut séparée en trois réseaux « accélérateur », mesure et domestique au travers de transformateurs d'isolement afin de garantir des conditions optimales de mesure des signaux émis lors des expériences.

Les éléments de l'accélérateur furent livrés en décembre

5. Un deuton est un noyau du deutérium (isotope de l'hydrogène), comprenant un proton et un neutron.

1988 (**Figure 4**) et le montage de la machine réalisé en 1989. Des réglages, des tests, des améliorations techniques furent effectués par l'équipe Aglaé pendant plus de deux ans.

Aglaé était maintenant installé : les faisceaux d'ions pouvaient entrer en action. Place à la physique, place à l'analyse des œuvres d'art...

## 2 Les exploits d'Aglaé

### 2.1. L'analyse par faisceaux d'ions, ou lire dans la matière sans la détruire

Avec une pareille équipe et un tel équipement dans l'environnement du Grand Louvre, il est devenu possible de disposer de différentes méthodes de caractérisation physico-chimique de la matière. Ces méthodes s'appellent PIXE (*Particle Induced X-ray Emission*), PIGE (*Particle Induced Gamma-ray Emission*), RBS (*Rutherford Backscattering Spectroscopy*), NRA (*Nuclear Reaction Analysis*), ou encore ERDA (*Elastic Recoil Diffusion Analysis*)... Engouffrons-nous dans la matière, au cœur de ses atomes, sièges d'interactions entre les noyaux et leurs cortèges d'électrons : **l'Encart « Les faisceaux d'ions font parler la matière »** nous décrit les phénomènes qui ont lieu lorsque l'on expose une œuvre d'art à un faisceau d'ions.

Afin de mettre en œuvre toutes ces méthodes d'analyse approfondies, l'équipe d'Aglaé devait solidement armer l'accélérateur. L'ensemble d'analyse a été équipé dans un premier temps avec

deux lignes, une à 45° équipée d'une chambre d'analyse sous vide, une à 30° destinée à un faisceau extrait à l'air (cette technique originale sera décrite dans le paragraphe 3). L'accélérateur avait aussi été conçu pour permettre à terme une diversification, avec un microfaisceau, un **spectromètre de masse** pour la datation radiocarbone, de l'activation neutronique. Seul le microfaisceau verra le jour ; le dispositif de spectrométrie de masse pour la datation radiocarbone sera installé à Saclay en 2003, au Laboratoire de mesure du carbone 14 (LMC14, UMS 2572 du CNRS). Très récemment, ce sont des installations de rayons X pour la fluorescence 3D et la microdiffraction des rayons X que l'équipe a mis en place dans ce local pour compléter le dispositif Aglaé.

### 2.2. Quand Aglaé fait parler des œuvres

#### 2.2.1. La méthode PIXE apporte des réponses en art et en archéologie

La méthode PIXE est de loin la plus utilisée avec Aglaé pour identifier des matériaux, des techniques et rechercher les origines de l'objet étudié. Elle a, par exemple, été employée pour caractériser la nature des métaux et des incrustations de trois pectoraux égyptiens de l'époque ramesside<sup>6</sup> conservés au musée du Louvre

6. L'époque ramesside est une époque de l'Égypte ancienne s'étendant de 1295 à 1069 av. J.-C. (soit de la XIX<sup>e</sup> à la XX<sup>e</sup> dynastie), caractérisée par l'abondance des rois portant le nom de Ramsès.



**Figure 4**

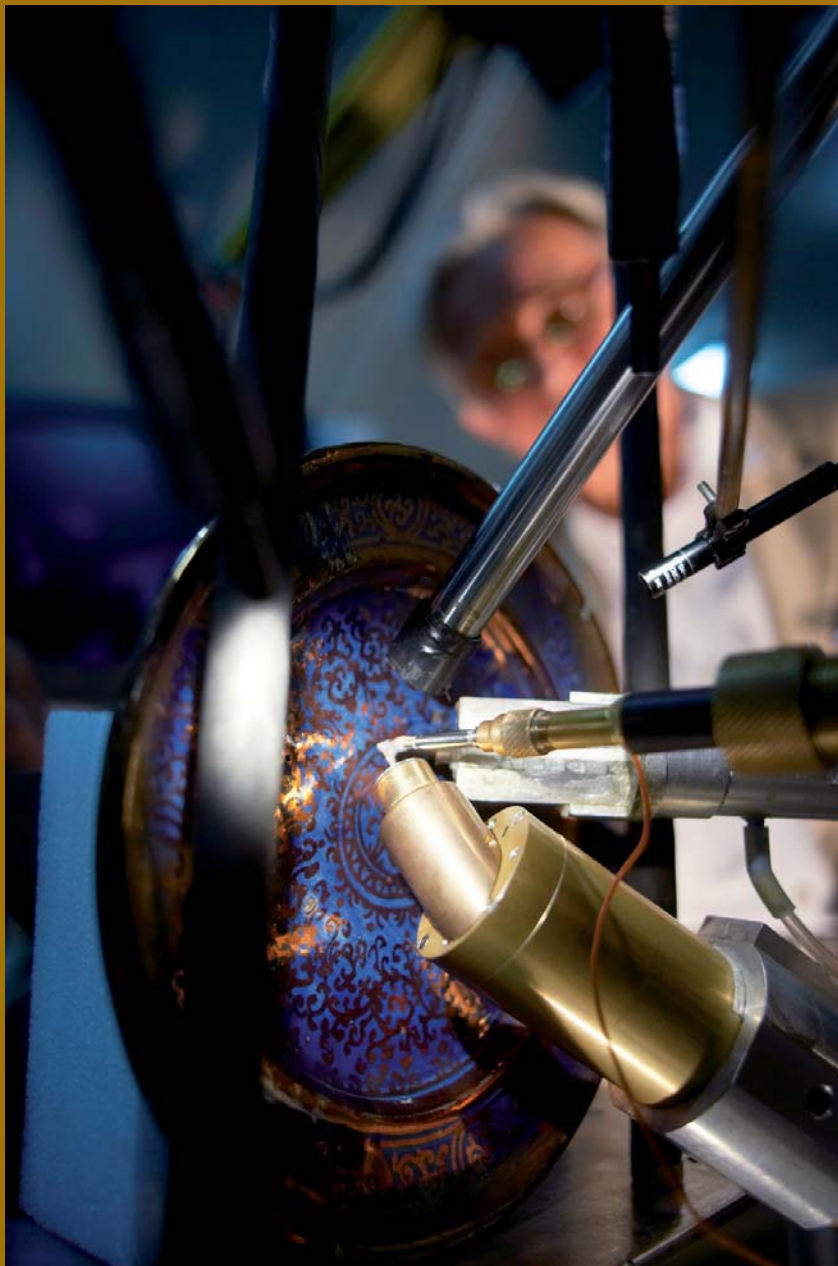
Livraison de l'accélérateur Aglaé au milieu du chantier du Grand Louvre.

## LES FAISCEAUX D'IONS FONT PARLER LA MATIÈRE

### Lire dans la matière sans la détruire

L'œuvre d'art ou l'objet archéologique est disposé face à l'œil d'Aglaé (*Figure 5*), qui l'irradie alors avec un faisceau d'ions. Que se passe-t-il dès lors que les particules ioniques pénètrent le matériau ? Comment ce faisceau arrache-t-il à l'objet une réponse ?

Selon la nature de l'irradiation, la matière va répondre d'une certaine manière *via* des phénomènes physiques à l'échelle de l'atome, où entrent en action diverses particules : protons, deutons, particules  $\alpha$ ... Les scientifiques en décodent ensuite le message, à savoir la composition chimique du matériau.



*Figure 5*

*L'objet d'art à analyser (ici le lustre d'une céramique) est placé devant l'œil d'Aglaé qui le sonde. Pour ce faire, l'accélérateur envoie un faisceau de particules ioniques qui bombardent l'objet et le font parler.*



## La méthode PIXE

La méthode PIXE (*Particle Induced X-ray Emission* ou émission de rayons X induite par des particules chargées), est la principale méthode utilisée pour mesurer la **composition des matériaux en éléments chimiques majeurs, mineurs et sous forme de traces**.

### PIXE, comment ça marche ?

Lorsque les particules du faisceau d'Aglaé bombardent le matériau, les atomes de ce dernier sont stimulés et émettent un rayonnement X, caractéristique de chaque élément chimique. Ce phénomène se produit en trois phases (*Figure 6*) :

- 1) en pénétrant dans l'objet à analyser, une particule du faisceau éjecte un électron proche du noyau d'un atome du matériau ;
- 2) l'atome ne reste pas dans cet état instable et excité : le trou laissé est aussitôt comblé par un électron d'une orbite plus extérieure de l'atome ;
- 3) lors de ce réarrangement, l'atome émet un rayon X pour libérer son excès d'énergie. Selon la nature des couches électroniques impliquées, les rayons X produits correspondent aux raies d'émission K, L et M. À chaque élément chimique correspond une énergie de rayon X bien déterminée.

Il reste alors à détecter ce rayon X caractéristique et d'en déduire la composition de la matière.

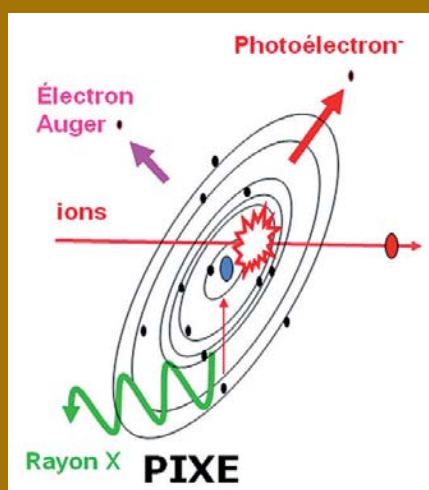


Figure 6

La méthode PIXE utilise la propriété de la matière d'émettre des rayons X sous l'effet d'un faisceau d'ions.

Ainsi, la méthode PIXE fait parler la matière, sans prélèvement. Plusieurs conditions sont néanmoins requises : en pratique, les particules le plus souvent employées sont des protons peu énergétiques, de 1,5 à 4 MeV (eV = électronvolt). Le courant de particules est choisi suffisamment faible pour ne pas endommager la matière : de quelques centaines de picoampères – pour les matériaux fragiles tels que les papiers – à 50 nanoampères pour les métaux.

### Un petit historique

Ce phénomène, selon lequel des rayons X sont émis sous l'impact d'un faisceau de particules, a été observé dès 1912. Pourtant, il a fallu attendre plus de 50 ans, avec le développement de détecteurs de rayons X à semi-conducteurs (diodes de silicium dopé au lithium Si(Li)), la disponibilité de petits accélérateurs et l'avènement d'ordinateurs pour pouvoir l'employer à des fins d'analyse chimique. En 1970, l'équipe de Johansson jette les fondements de cette technique qu'il dénomme PIXE [6]. L'interprétation des spectres X permettant de remonter aux concentrations des constituants de la cible est basée sur l'emploi de codes de calcul, aujourd'hui sur le logiciel GUPIX de J. L. Campbell [7].

### Avantages et inconvénients de PIXE

La méthode PIXE est dite **quantitative et panoramique** car elle permet de doser avec une bonne précision et simultanément des éléments du **tableau périodique** de Mendeleïev compris entre le sodium Na ( $Z = 11$ ) et l'uranium U ( $Z = 92$ ), soit près de quatre-vingt éléments chimiques !

Autre atout de cette méthode d'analyse, sa **sensibilité**, car elle est capable de détecter des éléments présents dans de très faibles teneurs (de l'ordre de la partie par million). Qui plus est, c'est une méthode **rapide** : en quelques minutes, la réponse est donnée !

PIXE présente néanmoins quelques limitations. Le **Tableau 1** résume les avantages et inconvénients de PIXE.

Tableau 1

Avantages et inconvénients de la méthode PIXE.

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> <li>• non destructive, sans prélèvement</li> <li>• panoramique : mesure simultanée du sodium à l'uranium</li> <li>• sensible : mieux que 10 ppm pour <math>20 &lt; Z &lt; 30</math></li> <li>• rapide (quelques minutes) : rendement X élevé</li> <li>• précise : résultats à <math>\pm 5\%</math></li> <li>• absolue (sans étalons)</li> <li>• analyse de zones microscopiques (micro-sonde)</li> <li>• analyse à pression atmosphérique possible</li> <li>• se combine aisément à d'autres méthodes d'analyse par faisceaux d'ions</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• ne mesure pas le carbone, l'oxygène, l'azote</li> <li>• pas d'information sur les liaisons chimiques</li> <li>• méthode d'analyse de surface</li> <li>• pas d'information sur la répartition en profondeur</li> <li>• impose une cible homogène et plane</li> </ul>

### La méthode RBS

Outil d'analyse très courant en sciences des matériaux, la spectrométrie de rétrodiffusion élastique (*Rutherford Backscattering Spectrometry*) permet de sonder la **distribution des éléments chimiques, notamment des impuretés lourdes, sous la surface du matériau** (voir le paragraphe 2.2.2 sur l'analyse d'objets métalliques).

#### RBS, comment ça marche ?

On irradie l'objet à analyser avec un faisceau de particules  $\alpha^*$  ou de protons ; il se produit alors des interactions avec les noyaux des atomes qui les conduisent à changer d'énergie et de direction (mesurée par l'angle  $\theta$ ) : c'est le phénomène de **rétrodiffusion** (**Figure 7**).

Un détecteur de silicium à barrière de surface compte et mesure l'énergie des ions rétrodiffusés à l'angle  $\theta$ . L'énergie maximale correspond à une interaction à la surface de la matière avec un coefficient de proportionnalité avec l'énergie initiale des particules appelé facteur cinématique. Celui-ci dépend du numéro atomique  $Z$  de l'élément chimique. Au-delà de ce front apparaissent les ions rétrodiffusés après avoir pénétré dans l'échantillon et pour lesquels l'énergie est d'autant plus faible qu'ils ont pénétré profondément. Un programme de simulation permet ensuite de calculer la distribution de la concentration des éléments chimiques dans l'échantillon analysé.

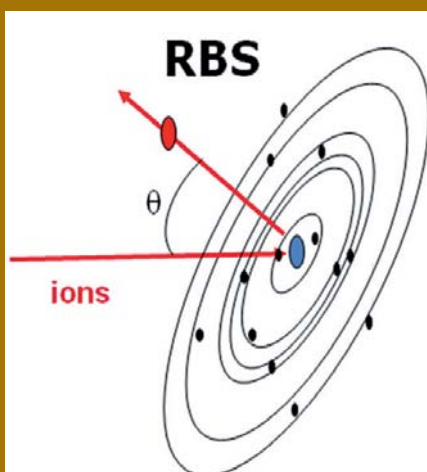
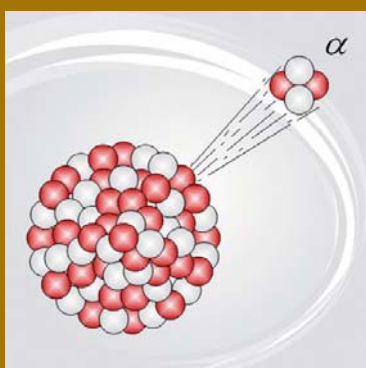


Figure 7

La méthode RBS utilise la propriété de la matière de « rétrodiffuser » les particules qui la bombardent en émettant un rayonnement dans une direction  $\theta$ .



\*Les particules  $\alpha$  sont constituées de deux protons et de deux neutrons. Elles sont typiquement émises par des noyaux radioactifs comme l'uranium ou le radium.

### Les méthodes NRA et PIGE

On affine encore les analyses grâce à la méthode NRA (*Nuclear Reaction Analysis*) : elle permet de **sonder plus spécialement les isotopes des éléments légers** (de l'hydrogène au sodium).

#### NRA, comment ça marche ?

On envoie un faisceau d'ions de haute énergie sur l'échantillon : leurs noyaux interagissent avec les noyaux des atomes de l'échantillon, ce qui a pour conséquence de produire un rayonnement électromagnétique  $\gamma^*$ , ou une émission de protons ou particules  $\alpha$  (*Figure 8*).

Il peut parfois exister, pour des valeurs précises de l'énergie des particules incidentes et sur un intervalle très étroit, de brusques augmentations de la probabilité de réactions appelées résonances. En faisant varier l'énergie du faisceau, il devient alors possible de mesurer des gradients de concentration de l'élément sondé. C'est le cas par exemple de certaines réactions utilisées pour mesurer des diffusions du fluor ou de l'hydrogène durant l'altération du silice ou du quartz [8].

Quant à l'analyse PIGE (*Particle Induced Gamma-ray Emission*), elle est très utile pour déterminer la **composition en éléments légers dans le cœur des matériaux**, et elle est sensible à la nature des isotopes (*Figure 8*).

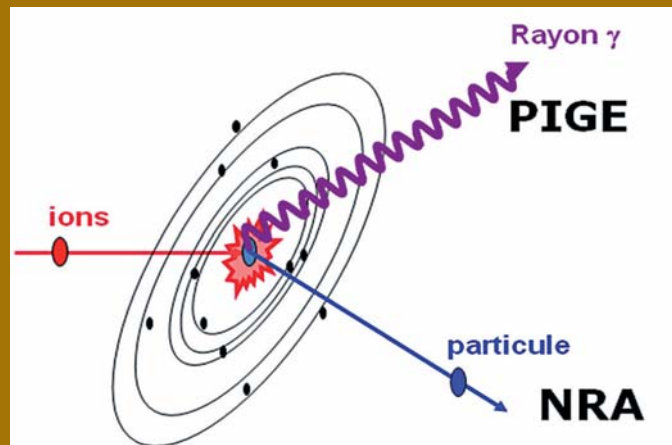
#### PIGE, comment ça marche ?

La méthode PIGE implique le plus souvent un faisceau de protons de 1 à 4 MeV, qui induit une excitation des noyaux des atomes irradiés. Les spectres de raies  $\gamma$  obtenus s'étendent entre environ 100 keV et 8 MeV. Les profondeurs concernées par les mesures sont de plusieurs dizaines de micromètres et la détermination quantitative des concentrations passe la comparaison avec des standards parfaitement connus. Cette méthode est très complémentaire du PIXE et souvent réalisée simultanément.

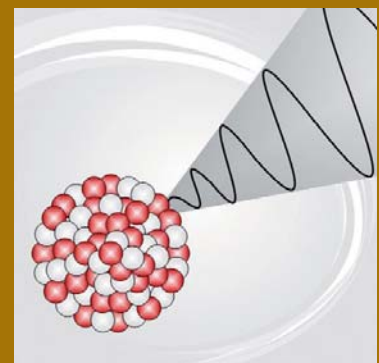
Un faisceau de deutons peut également être employé pour exciter les noyaux des atomes. Il s'est avéré très sensible à la détection de l'oxygène, du carbone et de l'azote. Une étude systématique entreprise avec Aglaé pour mesurer le rendement d'émission de raies  $\gamma$  induites par deutons sur des cibles épaisses a montré la bonne sensibilité pour les éléments sodium, silicium, soufre, chlore et potassium, mais aussi pour le carbone et l'oxygène [9]. Cette méthode a ainsi été employée pour caractériser des éléments légers dans des objets en bronze et obtenir des informations nouvelles sur les technologies d'élaboration utilisées dans les toutes premières métallurgies.

Figure 8

Les méthodes NRA et PIGE : on envoie un faisceau d'ions de haute énergie et l'on sonde les noyaux des atomes.



\*Un rayonnement  $\gamma$  est une émission de photons de haute énergie.



### La méthode ERDA

L'analyse par détection des atomes de recul ERDA (*Elastic Recoil Detection Analysis*) est utilisée principalement pour le dosage d'**éléments légers** comme l'hydrogène.

#### ERDA, comment ça marche ?

Cette méthode a été initialement mise au point au moyen d'un faisceau d'ions incidents relativement lourds ( $^{35}\text{Cl}$  de 30 MeV), et par la suite a été optimisée afin de doser l'hydrogène à l'aide d'un faisceau d'hélium de quelques MeV. La cinématique est la même que pour la RBS mais cette fois-ci, on s'intéresse non plus aux particules rétrodiffusées mais aux « atomes de recul » émis aux angles avant.

Dans le cas du dosage de l'hydrogène, le faisceau incident de particules  $\alpha$  induit des protons de recul mais aussi un nombre important de particules  $\alpha$  diffusées vers l'avant. Il faut donc séparer ces contributions qui se superposent sur le plan énergétique en plaçant devant le détecteur un mince film de polymère qui stoppe les particules les plus lourdes.

Cette technique permet de mesurer des phénomènes d'hydratation à la suite d'altération de verre ou de quartz dans des milieux archéologiques ou dans les musées [10].



[11]. Ces pendentifs proviennent de la tombe d'un taureau Apis enterré au Sérapéum de Saqqara, site fouillé au milieu du XIX<sup>e</sup> siècle par Auguste Mariette. Les résultats ont permis de montrer des différences entre les différents objets. Le *pectoral à tête de bélier* a été fabriqué avec un or très pur à 99,5 %, fait rarissime dans l'orfèvrerie égyptienne. La face supérieure, cloisonnée, est d'une rare perfection technique puisque son décor comprend quelques trois cents cellules. Toutes les incrustations sont faites de pierres semi-précieuses : turquoise, lapis-lazuli et cornaline. La qualité des matériaux va de pair avec la finesse de l'exécution, le dessin des cloisons est harmonieux, souple et varié, et sur le revers, la gravure de la feuille d'or est délicate et détaillée.

Un autre pectoral au nom de Ramsès II (*Figure 9*) a été fabriqué avec un alliage d'argent (62 %) et d'or (35 %) contenant un peu de cuivre, mélange formant de l'électrum. Une des faces est simplement décorée par gravure de la feuille de métal tandis que l'autre est travaillée en cloisonné. Les alvéoles déterminées par les

minces cloisons de métal ont reçu des incrustations de verre coloré imitant les pierres fines. L'harmonie des couleurs est difficile à estimer car les teintes de certaines incrustations de verre ont pu virer avec le temps. Cette étude témoigne de la richesse des techniques et de l'importance du verre coloré à cette époque. Concernant l'origine des matières premières, différentes recherches furent et sont toujours effectuées sur des matériaux variés, pierres précieuses, silex, céramiques, roches, etc. La nature des incrustations rouges des yeux et du nombril d'une statuette parthe de déesse nue (Babylone, Mésopotamie, Musée du Louvre, Antiquités orientales, AO 20217) a été déterminée par PIXE [12]. Il s'agit de rubis provenant de Birmanie, d'après la comparaison des éléments traces présents (fer, vanadium, titane, gallium...) avec ceux de rubis des rares mines existantes en Asie. Ces rubis sont les plus anciens trouvés au Moyen-Orient. Ils témoignent d'une route des pierres précieuses entre la Mésopotamie et l'Asie du Sud-Est quelques siècles avant notre ère.

**Figure 9**

*Pectoral au nom du pharaon Ramsès II. Nouvel Empire, 19<sup>e</sup> dynastie, Égypte, Saqqara, Sérapéum, tombe de l'Apis mort en l'an 26 de Ramsès II. Musée du Louvre, Inv. E79 et E80.*

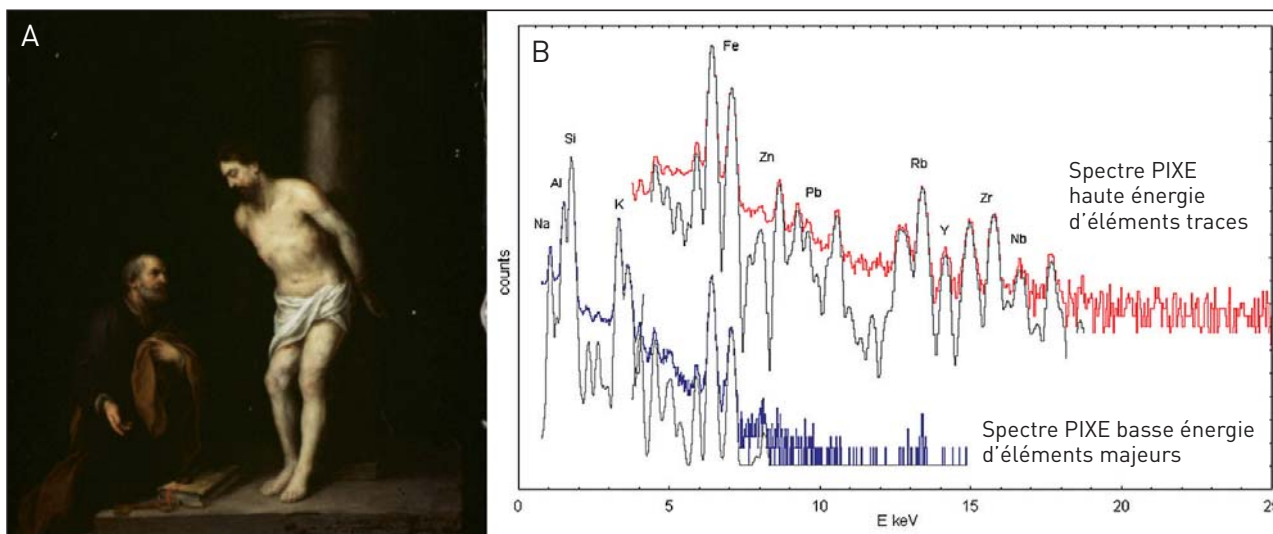


Plusieurs programmes de recherche ont également été menés pour retrouver l'origine d'objets ou d'outils en obsidienne, un verre volcanique. L'obsidienne est une roche acide, pratiquement dépourvue de cristaux ; sa composition chimique élémentaire est par conséquent très homogène sur l'ensemble de la coulée, y compris en éléments traces qui deviennent alors des traceurs d'origine. En analysant les matières découvertes sur leur site d'origine, on peut créer une base de données qui permet d'attribuer une origine à un objet découvert dans un contexte archéologique. Ses propriétés intrinsèques (sa couleur et son aspect particulier, sa cassure lisse et conchoïdale se prêtant bien aux opérations de taille) ont conduit les hommes préhistoriques à l'employer pour fabriquer des outils ; les archéologues ont remarqué qu'elle pouvait être retrouvée loin de toute source de matière première [13]. Une application de ces travaux a été réalisée pour comprendre la nature et l'origine de supports en obsidienne employés par Bartolomé Esteban Murillo (1617-1682) pour la réalisation de plusieurs de ses œuvres (*Figure 10*). La composition de ces supports obtenue par PIXE a montré une grande similitude avec une série d'objets archéologiques rectangulaires du Muséum National d'Histoire Naturelle à Paris appelés « miroirs fumants » et supposés précolombiens. La comparaison avec une base de données de composition d'obsidiennes a permis d'attribuer sans ambiguïté la provenance

du support de ces œuvres au gisement d'Ucaréo, situé dans l'état de Michoacán, au centre du Mexique. Ce résultat reste surprenant si l'on considère que Murillo a vécu à Séville qu'il n'a quitté qu'occasionnellement pour se rendre dans les pays voisins. Il a probablement eu accès à un matériau exotique dans ce port où arrivaient les marchandises du Nouveau Monde, dont cette obsidienne, dont la teinte noire et brillante est particulièrement adaptée à la représentation de scènes de la Passion.

L'identification des pigments des tableaux n'a été que très peu réalisée avec Aglaé. Le problème est que, dans ces cas, les études ne nécessitent pas toujours une analyse PIXE : la spectrométrie de fluorescence des rayons X est en effet généralement suffisante pour de telles expertises (à propos des rayons X, voir le *Chapitre de K. Janssens*) et ne pose pas les problèmes de dégradation<sup>7</sup> du vernis ou de certains pigments qui l'on voit

7. De nombreuses études des dommages induits par les faisceaux d'ions dans les matériaux picturaux ont été entreprises, notamment à partir de 1993 [14], puis en 2006 par Lucile Beck dans le cadre d'un partenariat avec le CEA. Des vernis, des liants (huile, œuf), des pigments minéraux et organiques à l'huile ont été irradiés en faisant varier les paramètres dose, courant et énergie. Les dommages visuels ont été relevés uniquement pour quelques produits et des analyses colorimétriques et chimiques ont été effectuées. Cependant, ces résultats expliquent pourquoi peu de tableaux ont été étudiés avec Aglaé, même si les éventuelles traces d'analyse sont trop petites pour être vues à l'œil nu.



parfois apparaître sous l'effet d'un faisceau de protons.

### 2.2.2. La méthode RBS, pour les objets d'art métalliques

L'utilisation de la technique RBS a été développée sur Aglaé pour la caractérisation des alliages métalliques. La caractérisation des matériaux du « sabre des empereurs » conservé au Musée du Château de Fontainebleau en est une bonne illustration (Figure 11). Ce sabre, certainement le plus beau de tous ceux ayant appartenu à Napoléon, est dit sabre des Empereurs en raison des noms des empereurs romains et du Saint-Empire gravés en allemand sur la lame. La somptueuse monture et le

fourreau en or, cristal de roche et lapis-lazuli ont été commandés par le Directoire pour en faire cadeau au général Bonaparte, vainqueur des Autrichiens en Italie, après le traité de Campo-Formio (1797). L'homogénéité de l'alliage sur toute la profondeur analysée (de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$ ) a été clairement démontrée par RBS : il ne s'agit pas d'argent doré comme on pouvait éventuellement le penser mais d'un objet en or massif.

### 2.2.3. Combiner PIXE et PIGE, pour analyser la peinture

C'est en combinant les méthodes d'analyse PIXE et PIGE qu'il a été possible pour les chercheurs de l'équipe de

Figure 10

A) *Le Christ à la colonne*, Bartolomé Esteban Murillo ; H. : 0,33 m ; L. : 0,30 m ; Musée du Louvre, Départements des peintures, Inv. 932. B) Spectres PIXE avec deux détecteurs pour la détection des éléments majeurs et des traces.

Figure 11

A) Sabre des Empereurs, ayant appartenu à Napoléon I<sup>er</sup> ; lame allemande du XVII<sup>e</sup> siècle, gravée du nom des Empereurs romains et du Saint Empire romain germanique (Inv. F1996.1[1]), 1797, L. : 0,950 m. B) Spectres RBS montrant l'épaisseur importante de l'or dans le sabre des empereurs ; en comparaison, mesure sur une statuette khmère en bronze doré.

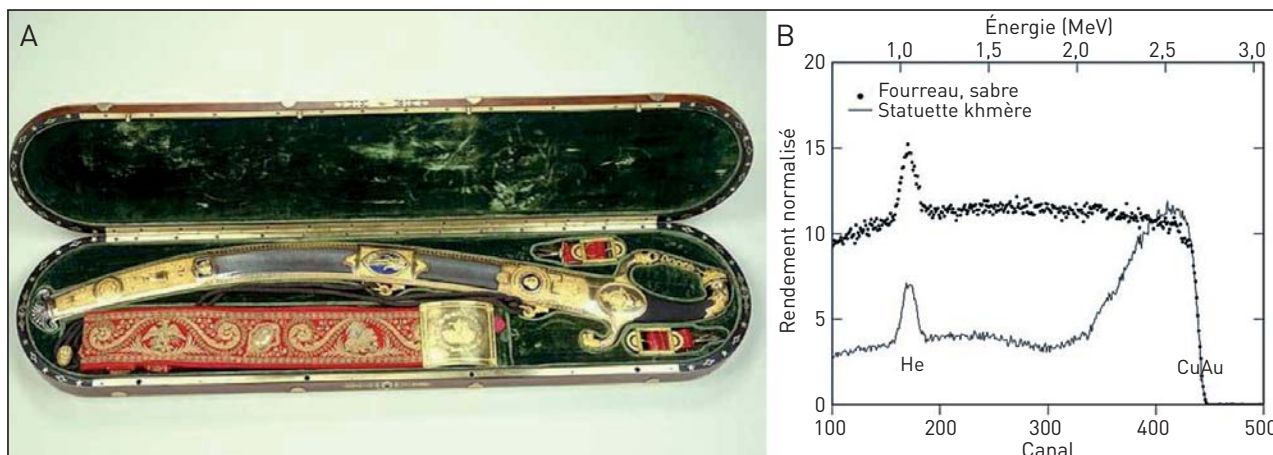




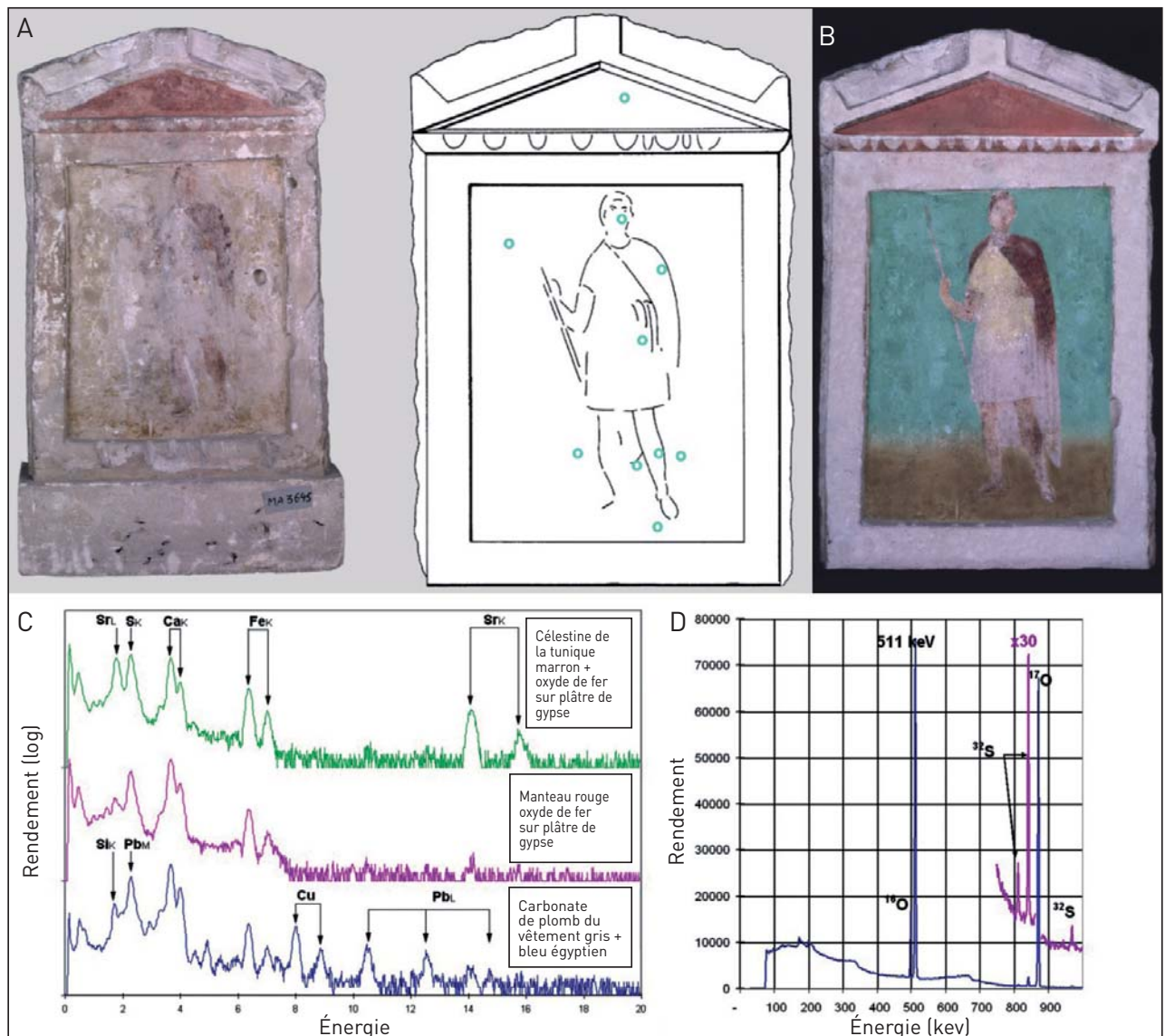
Figure 12

A) Stèle hellénistique d'Alexandrie, Musée du Louvre (MA3645). B) Localisation des points d'analyse par PIXE/PIGE sur une stèle permettant ensuite une reconstitution virtuelle des couleurs originelles. C) Exemple de spectre PIXE. D) Exemple de spectre PIGE. On observe les raies d'émission du soufre et de l'oxygène lorsque l'on est en présence d'un sulfate (ici, sulfate de strontium = célestine).

mieux comprendre les techniques picturales employées pour réaliser la peinture de stèles hellénistiques découvertes à Alexandrie (Égypte), datées du III<sup>e</sup> siècle av. J.-C. et conservées au Musée du Louvre et au Musée d'archéologie nationale à Saint-Germain en Laye [15]. Il s'agit de stèles funéraires (Figure 12) de forme rectangulaire en calcaire où était représenté le mort dans une situation de la vie quotidienne : homme ou femme au banquet, mercenaire en arme avec un serviteur, etc.

Les peintures ne nous sont parvenues que sous forme fragmentaire. L'analyse de minuscules prélèvements au microscope électronique à balayage n'a été possible que dans de rares cas, essentiellement pour la couleur de fond. La diffraction des rayons X a précisé les phases minérales.

Pour documenter plus précisément cet ensemble d'œuvres très altérées, seule une méthode non invasive pouvait être employée : des mesures ont été effectuées





directement en PIXE et PIGE à l'aide d'un faisceau extrait de deutons afin de déterminer les pigments employés à partir de la composition en éléments légers (C, O, S) et plus lourds (en particulier les métaux présents dans les pigments). Ces analyses ont montré l'utilisation d'une technique inédite employant très fréquemment du sulfate de strontium (appelé célestine) mélangé à différents pigments classiques (oxyde de fer, bleu égyptien *(voir le Chapitre d'après la conférence de J.-P. Mohen)*, céruse) ou plus rares et considérés comme coûteux (orpiment  $As_2S_3$  et cinabre  $HgS$ ), ou jamais identifiés jusqu'à présent (mimétite et vanadinite, un arséniate et un vanadate de plomb).

Ces différentes matières permettaient aux artisans d'obtenir des couleurs très variées et lumineuses. Parfois, la céruse et la célestine étaient mélangées aux pigments, sans doute pour obtenir des nuances plus douces et plus nombreuses. Le fond des peintures pouvait être clair ou coloré en bleu, vert, jaune vif, orange vif, etc. Les analyses ont permis de tenter une reconstitution de l'aspect originel de ces œuvres et donnent une vision nouvelle de la peinture alexandrine, connue essentiellement par les critiques de certains auteurs antiques qui lui reprochaient son aspect clinquant. Il est ainsi possible de mieux comprendre comment cette peinture a marqué un tournant entre les œuvres des artistes grecs de la période classique et la peinture romaine.

### 3 Aglaé grandit : le développement d'une ligne de faisceau extrait à l'air

Durant les dix premières années d'Aglaé, les chercheurs du LRMF se sont efforcés d'adapter cet accélérateur de particules à l'analyse des œuvres des musées. C'est ainsi que, pas à pas, ils ont modifié le dispositif de départ, en vue d'améliorer les performances et la facilité d'utilisation de l'appareil.

Dès 1990, la source de rayonnement et le dispositif d'injection ont été transformés pour obtenir une meilleure fiabilité et délivrer les intensités de courant de faisceau suffisantes pour exploiter les techniques d'analyse par faisceaux d'ions *(Encart « Les faisceaux d'ions font parler la matière »)*. En parallèle débutait un projet de *microsonde nucléaire* qui avait pour but de caractériser des échantillons avec une résolution de l'ordre du micromètre, une sensibilité bien supérieure à celle d'un microscope électronique et la possibilité de coupler les méthodes d'analyse par faisceaux d'ions.

Ce sont ces développements qui ont conduit à la réalisation d'un dispositif original : le **micro-faisceau extrait à l'air**. Nous allons décrire ici les grandes étapes de cette réalisation : tout a débuté avec le macrofaisceau extrait, suivi de la ligne micro-faisceau sous vide, puis finalement la fusion de ces lignes...

### 3.1. La ligne de faisceau extrait à l'air : un dispositif original

#### 3.1.1. Les premières sources de rayonnement d'Aglaé

Au tout début, Aglaé possédait deux lignes de faisceau : la première était dotée d'une chambre sous vide. Mais pour analyser des objets trop fragiles ou trop encombrants pour être placés dans cette chambre sous vide, il en fallait une autre : ce qu'on appelle la ligne de faisceau extrait (Figure 13). Une fine feuille de

matière permet de maintenir le vide dans l'accélérateur tout en laissant les particules sortir dans l'air : pour les protons, on emploie dans un premier temps un film de kapton (un polymère stable et fin, de 8  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) ; pour les deutons, des feuilles métalliques de zirconium (de 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur).

La ligne de faisceau extrait à l'air est décrite en détail dans l'*Encart « Le faisceau extrait à l'air : comment ça marche ? »*.

#### 3.1.2. Des mesures de plus en plus précises

Les ingénieurs et chercheurs ont par la suite **amélioré le transport du faisceau jusqu'à l'objet à analyser**. Pour ce faire, ils ont remplacé l'air sur le chemin des particules extraites par de l'hélium. Ce développement fut conduit en 1995, simultanément avec une amélioration de la géométrie d'extraction, grâce à la conception d'un nouveau système plus compact, réalisé en laiton (au lieu du dural dans les cas précédents), ce qui a permis de **limiter le bruit de fond** lors de l'utilisation d'un faisceau de deutons. L'extrémité fut équipée d'une pièce conique creuse en aluminium, chemisée en carbone pour éviter également le signal de fluorescence des rayons X produit par les éléments lourds présents dans l'alliage. Cette dernière pièce assure un flux continu d'hélium sur le trajet aller du faisceau ; elle comportait également une micro-vanne à boisseau télécommandée qui permet de **contrôler régulièrement**

Figure 13

L'analyse par faisceau extrait du scribe accroupi du musée du Louvre a permis de déterminer la nature des pigments, enduits et constituants de l'œil et du visage.



## LE FAISCEAU EXTRAIT À L'AIR : COMMENT ÇA MARCHE ?

### Pour analyser des objets fragiles et de grande taille

La première version de cette ligne de faisceau extrait à l'air a permis des analyses avec un faisceau de 1 mm de diamètre, le positionnement des objets ou des échantillons étant effectué à partir de moteurs X, Y, Z placés sur un chevalet permettant le déplacement d'objets relativement volumineux. La zone analysée est visualisée depuis la salle de contrôle par un marqueur vidéo superposé à l'image de l'objet. Le problème principal pour utiliser ce dispositif à des fins d'analyse quantitative résidait, jusqu'en 1993, dans la difficulté de mesurer le courant reçu par l'échantillon. De multiples solutions avaient été développées dans divers laboratoires (chopper, raie de l'argon, cage de Faraday dans l'air pour des objets minces). Dans notre cas, nous avons mis au point une méthode de mesure de l'intensité du faisceau à partir du nombre de particules rétrodiffusées par la feuille de sortie, et recueillies par un détecteur à barrière de surface (*Figure 14*, détecteur P3). Avec ce dispositif, on mesure aisément des courants aussi faibles que la dizaine de picoampères. L'échantillon se trouve à 22 mm de la feuille de sortie. Le diamètre du faisceau extrait est défini par un collimateur de diamètre compris entre 100  $\mu\text{m}$  et 2,5 mm.

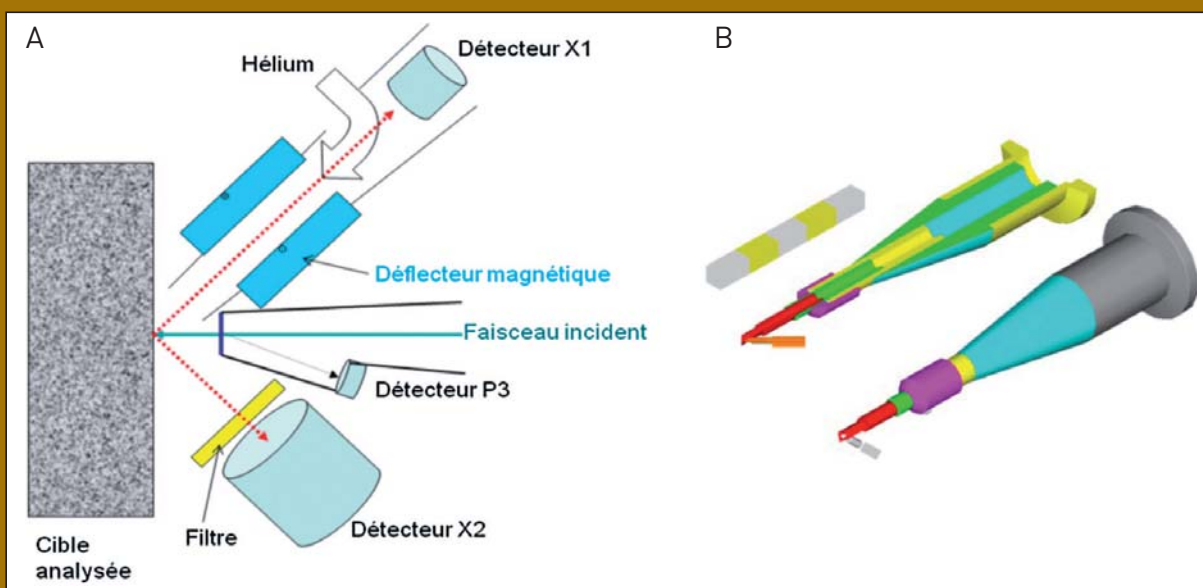


Figure 14

A) Schéma de principe du système PIXE, avec deux détecteur Si(Li), l'un d'entre eux, le détecteur X1, est protégé des particules rétrodiffusées par un déflecteur magnétique (aimant permanent) et de l'hélium est flué sur le trajet des rayons X pour faciliter la détection des éléments légers. Le détecteur X2, de plus grandes dimensions, permet la détection des traces. B) Dessin du « nez » d'extraction du faisceau à l'air (échelle de 5 cm).

### le flux de particules reçu par l'échantillon.

Par ailleurs, pour diminuer l'atténuation des rayons X de faible énergie et donc **augmenter la sensibilité**

### de l'analyse des éléments légers,

un flux régulier d'hélium (deux litres par minute) est amené sur la zone du point d'analyse. Ce remplacement de l'air par l'hélium

diminue également la dispersion angulaire du faisceau de particule et le spectre n'est plus parasité par le signal de l'argon atmosphérique.

Enfin, une **amélioration notable de la précision d'analyse** : en mettant en place deux mini-lasers dont le point d'intersection matérialise la zone à analyser, la visée des échantillons s'en trouva améliorée (avec une précision de positionnement de l'ordre de +/- 150 µm !).

### 3.1.3. Des conditions d'analyses de plus en plus confortables

Une autre amélioration technique apportée par l'équipe permet à présent de **conduire les expériences sans nécessité d'obscurité complète** : une mince couche de carbone (de 50 µg/cm<sup>2</sup>) ajoutée au détecteur permet de protéger la fenêtre ultramince contre la lumière visible.

### 3.1.4. Comment faire le tri dans la jungle des signaux détectés, pour une meilleure résolution d'image ?

Lorsqu'on analyse un objet, dont la composition chimique est souvent loin d'être simple, on détecte simultanément des éléments très concentrés et d'autres présents à l'état de traces... Difficile d'y voir clair. On ne pouvait donc pas effectuer d'analyses par PIXE en faisceau extrait aussi rapidement que souhaité. En effet, durant l'irradiation, les éléments majoritaires produisent un très fort signal de rayons X qui sature le détecteur, mais ils sont également parfois à l'origine de particules rétro-

diffusées qui perturbent les détecteurs.

La solution était dans un *défecteur magnétique*, que l'équipe conçut en 1994. L'appareil est capable de dévier les particules rétrodiffusées par la cible, ce qui a un effet spectaculaire sur la qualité des spectres : **une très bonne résolution en énergie au niveau du détecteur**, même à fort taux de comptage, ce qui permet désormais de **réduire les temps d'analyse**. De plus, la détection d'éléments aussi légers que le fluor et l'oxygène est maintenant possible (grâce à un déflecteur magnétique compact de 50 mm de long, constitué d'aimants permanents Nd-Fe-B et muni d'un entrefer de 3 mm. Le champ magnétique de 0,9 T produit défléchit complètement les protons de 3 MeV).

Ces nombreuses modifications, qui ont fait appel à la créativité de la petite équipe de chercheurs du LRMF, ont fini par aboutir en 1995 à la mise en place du dispositif final d'analyse en mode PIXE.

Ce dispositif élaboré est encore en service aujourd'hui : les données sont recueillies par l'intermédiaire de deux détecteurs Si(Li), l'un collecte la partie basse énergie du spectre de rayons X émis correspondant aux éléments légers, l'autre la partie haute énergie s'étendant jusqu'à 40 keV. Ce dernier, de surface plus importante (30 mm<sup>2</sup>), est équipé de filtres permettant d'éliminer les rayons X provenant des éléments légers souvent présents en fortes concentrations.



### 3.2. La ligne de micro-faisceau, pour des analyses encore plus fines

Mais ingénieurs et chercheurs ont encore amélioré Aglaé, en développant un tout nouveau dispositif : la *ligne de micro-faisceau* (voir la description dans *l'Encart « La ligne de micro-faisceau : une technologie très avancée »*). Ce dispositif élaboré a permis de focaliser le faisceau d'ions sur tout objet placé sous vide, avec une taille aussi minuscule que le micromètre ! Cette ligne fut installée en 1991 et le premier micro-faisceau a été produit début mai 1992.

Il est alors non seulement possible d'utiliser les différentes méthodes d'analyse par faisceaux d'ions, mais aussi de détecter les électrons secondaires émis pour obtenir une image topographique de l'objet, comme dans un microscope électronique à balayage. Il est également possible d'effectuer de la microscopie à balayage par transmission d'ions (STIM) dans le cas d'échantillons très minces, de quelques micromètres.

### 3.3. La construction d'une ligne nouvelle de micro-faisceau extrait

Malgré ses performances et son intérêt, le micro-faisceau était très peu utilisé jusqu'en 1997 (1 % du temps de faisceau en 1995). Cette désaffection s'expliquait en partie par les défauts du dispositif : le système d'acquisition présentait certaines défaillances et il était difficile de pointer le faisceau sur l'échantillon étudié.

#### LA LIGNE DE MICRO-FAISCEAU : UNE TECHNOLOGIE TRÈS AVANCÉE

Les choix techniques pour la conception de cette micro-sonde ont fait largement appel à des solutions éprouvées et standardisées : fentes, lentilles et chambre d'*Oxford Microbeams* pour la focalisation avec la mise en place d'un partenariat de recherche avec Geoff Grime, Université d'Oxford). Une attention particulière a été portée sur le système anti-vibrations afin d'isoler le système de focalisation, la chambre d'analyse et les fentes objets des vibrations hautes fréquences produites par les pompes à vide. Dans notre dispositif, les fentes objets sont séparées du système de focalisation et de la chambre d'analyse par une distance de 6 mètres. Chacun de ces éléments repose sur deux blocs de calcaire massif (600 kg) entre lesquels sont insérées des plaques de polystyrène de 25 mm d'épaisseur. Cet ensemble constitue un filtre en fréquence mécanique destiné à absorber les vibrations externes (*Figure 15*).



Figure 15

La ligne de micro-faisceau dans les laboratoires du Louvre.

En revanche, on utilisait plus volontiers la ligne de faisceau extrait, du fait de sa parfaite adéquation aux contraintes inhérentes aux objets de musées. La nécessité d'éviter tous les prélèvements ou mise sous vide des objets avait conduit à développer



**Figure 16**

Le physicien Joseph Salomon met en place un objet dans le dispositif de faisceau extrait à l'air.

une ligne expérimentale spécifique, dont les évolutions ont été décrites précédemment.

En 1997, le peu d'intérêt rencontré par la ligne micro-sonde et l'intérêt d'améliorer la résolution spatiale des analyses sur la ligne de faisceau extrait a conduit l'équipe à fusionner les deux lignes, afin d'obtenir un micro-faisceau extrait d'une taille de l'ordre de 50  $\mu\text{m}$ , bien mieux adapté à l'analyse locale des objets de musées (**Figure 16**).

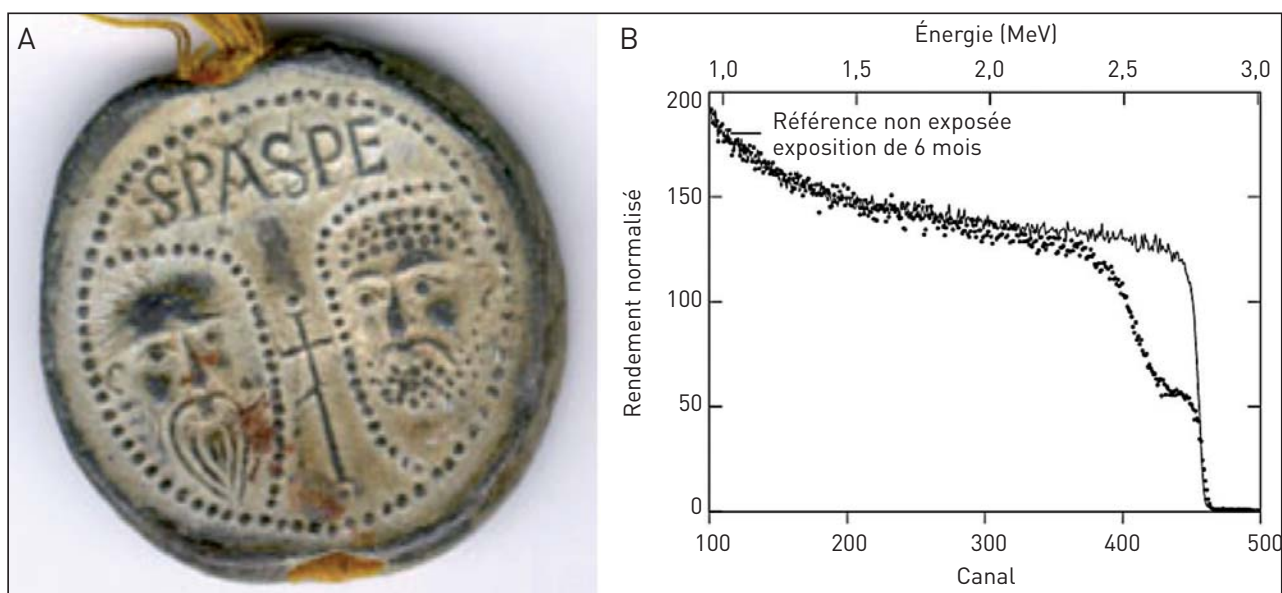
### 3.3.1. Des mesures encore plus fines

Cette fusion fut un progrès décisif pour les performances

d'Aglaé, notamment en termes de résolution : en utilisant comme fenêtre de sortie une fine feuille d'aluminium (0,75  $\mu\text{m}$ ), on est parvenu à diminuer le diamètre du faisceau à environ 20  $\mu\text{m}$  en routine, en plaçant l'objet à 3 mm de la fenêtre, sous une atmosphère d'hélium. Une telle taille de faisceau permet désormais d'**analyser de plus petits détails** tels que des inclusions dans les gemmes ou les enluminures.

### 3.3.2. Une diversification des méthodes d'analyse de très haute résolution

Ce nouveau dispositif a également permis de **mettre en œuvre les autres techniques d'analyse par faisceaux d'ions** : RBS avec faisceau de particules  $\alpha$ , NRA avec des deutons et même ERDA avec des  $\alpha$ . Il a pour cela été nécessaire de réduire encore la quantité de matière employée pour la fenêtre d'extraction du faisceau. En effet, la traversée par les particules d'une fenêtre d'extraction de quelques micromètres d'épaisseur induit une forte dispersion de leur énergie et une augmentation du diamètre du faisceau. La disponibilité de fenêtres de sortie de faisceau ultra minces de nitrure de silicium (100 nm d'épaisseur) a permis de réaliser des mesures RBS à pression atmosphérique avec un faisceau d'ions d'hélium d'énergie de 2 à 6 MeV, avec une résolution en énergie satisfaisante (quelques dizaines de keV avec un détecteur au silicium à barrière de surface courant, contre environ 15 keV sous vide).



### 3.3.3. Le dispositif fait ses preuves dans le domaine de l'Art

Ce nouveau dispositif s'est révélé être un outil intéressant pour l'histoire des œuvres d'art, mais également pour leur conservation. Au cours de ses premières applications, il a permis de caractériser des patines formées sur des alliages cuivreux (voir le Chapitre de S. Descamps-Lequime), ainsi que l'altération de sceaux en plomb associés aux bulles des Papes d'Avignon (Figure 17A) et conservés aux Archives Nationales [16]. Il est devenu possible, au moyen de moniteurs en plomb placés dans les vitrines, de diagnostiquer préventivement l'altération des objets métalliques, de comprendre certains mécanismes de corrosion atmosphérique et d'évaluer l'influence des micro-climats et des polluants de l'air intérieur sur les œuvres pour sélectionner les meilleures conditions de conservation (Figure 17B).

### 3.3.4. Dresser des cartographies des œuvres d'art

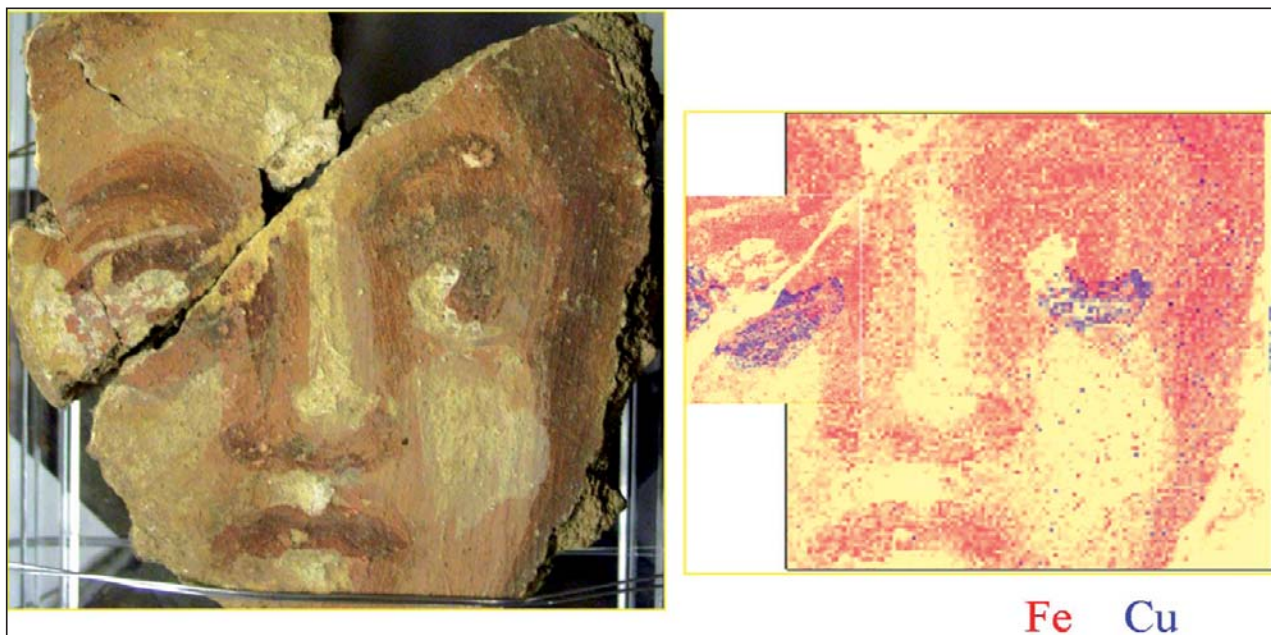
Et si l'on pouvait recueillir à la sortie d'Aglaé, non plus des signaux ou des spectres complexes, mais une image sur laquelle apparaîtrait directement l'œuvre d'art ? Ceci est maintenant possible car l'équipe est parvenue à réaliser une microsonde capable d'effectuer des cartographies de répartition d'éléments, grâce à un système d'acquisition multiparamétrique, et il suffit alors de déplacer l'objet pas à pas devant le faisceau.

Cette trouvaille ingénieuse a été appliquée à des peintures murales (Figure 18) ou des papyrus égyptiens, des exemples parmi bien d'autres. Dans de tels cas, la durée d'une acquisition est comprise entre une et trois heures, pour des zones pouvant être très petites (de l'ordre du millimètre) ou de plus grande taille (quelques dizaines de centimètres de côté).

Figure 17

A) Sceau en plomb du Pape Honorius III, Archives Nationales de France. B) Spectres RBS ( ${}^3\text{He}^{2+}$  3 MeV) de deux coupons de plomb, l'un juste nettoyé, l'autre exposé six mois à la corrosion atmosphérique : on observe la formation d'une couche oxydée de quelques micromètres d'épaisseur.





**Figure 18**

*Cartographie PIXE des pigments sur une représentation romaine de visage (Musée de Metz) : l'analyse révèle les quantités de pigments jaunes et rouges employés pour réaliser les nuances de couleur, mais aussi la présence d'un pigment à base de cuivre (bleu égyptien) sur les paupières inférieures. Des problèmes de conservation rendent invisibles ces traces de pigments. Un exemple mieux conservé et comparable a été retrouvé à Pompéi.*

L'archéologie s'est trouvée également bien servie par cette possibilité de cartographier les objets. L'étude des fards égyptiens en est une illustration intéressante. Comme nous le voyons en détail dans le **Chapitre de C. Amatore**, la galène (PbS) est un minéral naturel reconnu comme une matière première importante des cosmétiques égyptiens. Le but des chercheurs est de reconstituer pour comprendre certaines recettes de préparation des fards égyptiens. En brûlant un textile imbibé d'huile, les anciens modifiaient la surface de la galène par oxydation, et des phénomènes d'irisation apparaissaient, conférant à la poudre grise un joli aspect doré ou bleuté selon l'épaisseur de la couche de sulfate [17]. Afin d'étudier la vitesse d'oxydation de la galène à l'air, on a construit un four pouvant atteindre 700 °C, et des analyses par RBS ont pu être effectuées. Ce dispositif consiste essentiellement en une lampe halogène munie

d'un miroir parabolique chauffant une plaque métallique dans laquelle est logé l'échantillon face au faisceau extrait.

## 4 Aglaé aujourd'hui

Grâce aux nombreux développements que nous venons de voir, et qui n'ont cessé d'augmenter le champ d'étude des œuvres des musées, Aglaé fournit aujourd'hui jusqu'à 10 000 analyses par an aux chercheurs français et européens, parfois sur les œuvres les plus précieuses des musées !

De nombreux chercheurs se partagent l'utilisation de cette machine, unique au monde et particulièrement sollicitée :

- 35 % pour les utilisateurs du C2RMF sur programme ;
- 20 % pour les activités de service du C2RMF (sans programmation) ;
- 15 % pour la maintenance de l'accélérateur ;



- 10 % pour des chercheurs français extérieurs au C2RMF ;

- 20 % pour les projets en accès transnational financés par l'intermédiaire des programmes européens Eu-Artech et Charisma.

Les activités non programmées correspondent notamment à des études visant à authentifier certains objets. Ce fut le cas notamment pour l'analyse d'une tête en verre bleu coiffée d'une perruque bleu foncé du Musée du Louvre, estimée datant de la fin de la XVIII<sup>e</sup> dynastie (inv. E11568) **(Figure 19)**. Depuis son entrée au Louvre en 1923, en pleine « toutânkhamomanie », la sculpture, d'une grande séduction, conquiert immédiatement le public et devint un fleuron du département des Antiquités égyptiennes. Sa notoriété fut très grande. Cependant, son analyse stylistique s'avérait complexe avec une ambiguïté du style, qui participait à la fois de l'esprit du style Toutânkhamon et de l'art amarnien<sup>8</sup>.

Grâce aux analyses par PIXE associées au PIGE (pour accéder à la mesure de la teneur d'origine en sodium du verre authentique), le doute a pu être levé et cette œuvre doit désormais être considérée comme moderne. La composition chimique des

8. L'art amarnien se caractérise par une représentation des personnages, surtout de la famille royale, qu'on a qualifiée d'expressionniste ou de caricaturale. La période amarnienne correspond au règne du pharaon Akhénaton (vers 1355 à 1337 av. J.-C.), tandis que le règne de Toutânkhamon s'étend de 1345 à 1327 av. J.-C.



**Figure 19**

Analyse d'une tête en verre bleu par faisceau extrait à l'air.

deux verres de la tête bleue présente en effet toutes les caractéristiques des verres modernes employés à partir du XVIII<sup>e</sup> siècle. Ces verres sont des silicates alcalins essentiellement sodiques possédant de fortes teneurs en plomb et en arsenic. Les sources sodiques ne sont pas d'origine végétale et ces verres sont opacifiés principalement par de très petits cristaux d'arséniates de plomb répartis avec une très forte densité dans la matrice vitreuse. Si cet objet avait été authentique, on n'aurait trouvé ni arsenic ni plomb en si grande quantité, ni opacifiant d'antimonate de calcium **[18]**. Par ailleurs, les réactions nucléaires produites sur le noyau de fluor ont permis de montrer que le faussaire avait employé de l'acide fluorhydrique pour

modifier l'état de surface du visage et le rendre plus rugueux et sombre – lui conférant ainsi un aspect ancien ! ***(voir aussi l'encart « La chimie « dénonce » l'artifice, la découverte d'un faux », du Chapitre d'après la conférence de J.-P. Mohen).***

La procédure d'acquisition des données développée par l'ingénieur Laurent Pichon permet aujourd'hui un accès rapide au dispositif analytique, et des non-experts des techniques peuvent aisément réaliser leurs mesures. La géométrie du système de faisceau extrait et l'électronique d'acquisition multivoies est telle qu'on peut faire en simultané une mesure PIXE, PIGE, RBS ou NRA à condition que la physique le permette, réduisant ainsi le temps d'irradiation sur un même point et ainsi les dommages potentiels sur l'œuvre.

Ces innovations sont très importantes dans le domaine général de l'analyse par faisceaux d'ions, au-delà de l'application aux matériaux du patrimoine culturel.

## 5 Aglaé s'exporte et s'agrandit encore

L'expérience acquise par l'équipe est reconnue du point de vue technique et amène les chercheurs et ingénieurs du groupe à être sollicités pour conseiller des laboratoires souhaitant développer de telles activités dans le domaine de la caractérisation des matériaux anciens, par exemple récemment en Italie, en Autriche, en Belgique, en Grèce ou aux États-Unis. Cette

expertise a également conduit Aglaé à devenir un instrument d'accès européen, ouvert aux chercheurs, conservateurs, restaurateurs, archéologues et scientifiques qui apportent et partagent autour d'Aglaé leurs expertises et leurs problématiques. Des chercheurs étrangers, provenant d'une quinzaine de pays différents ont ainsi été accueillis depuis 2005. Cette action, menée dans le cadre du 6<sup>e</sup> programme pour la recherche de l'Union Européenne, est un des fondements de l'infrastructure intégrée Eu-Artech, qui se poursuit maintenant sous la forme de la nouvelle infrastructure CHARISMA jusqu'à fin 2013.

En parallèle de ces développements et du service offert aux utilisateurs, l'équipe Aglaé s'est engagée depuis une dizaine d'années dans d'autres projets de construction de prototypes originaux, tels que la fluorescence des rayons X portable, la diffraction des rayons portable, la microdiffraction X, la fluorescence X 3D. Ces instruments, installés dans la salle de l'accélérateur, ont bénéficié du savoir-faire déployé lors de la construction de la ligne de faisceau extrait à l'air.

## 6 Aglaé demain

Aglaé et la salle où il se trouve ont aujourd'hui vingt ans et doivent être rénovés. À cette occasion, Aglaé pourrait être complété dans les prochaines années par une nouvelle machine, appelée ThomX, basée sur l'effet « Compton inverse » (l'interaction entre

un paquet d'électrons et un « pulse laser » intense). Cette nouvelle installation serait constituée d'un accélérateur d'électrons avec un anneau compact de stockage et une cavité optique laser pour obtenir toute une gamme de rayons X monochromatiques et cohérents allant de 6 keV à 90 keV [19]. ThomX est en cours de conception par le Laboratoire de l'accélérateur linéaire d'Orsay (LAL, CNRS-UMR8607) et le Synchrotron Soleil avec notamment le CELIA (CNRS-UMR5107, Université de Bordeaux) et THALES. Sa construction bénéficierait de l'avance technologique française dans le domaine des cavités lasers de haute puissance.

Ce projet global de modernisation, appelé Aglaé 2, a été défini à la suite de l'étude, par un comité scientifique international constitué en juin 2007, de différentes propositions de développement des installations d'analyse non invasive au Centre de recherche et de restauration des musées de France. Ce comité a apporté

en janvier 2009 son soutien envers le plan de modernisation de l'accélérateur Aglaé et du complexe instrumental qui l'entoure, ainsi que la co-localisation dans ce laboratoire de la source ThomX, permettant le développement de capacités uniques dans l'imagerie, ainsi que l'analyse de structure et chimique. Il lui est apparu que la combinaison de ces deux accélérateurs, au sein d'un laboratoire unique dédié à l'analyse non invasive des œuvres d'art et installé dans l'enceinte de sécurité du Musée du Louvre, créerait les conditions du développement d'une nouvelle méthode d'examen tridimensionnelle des œuvres des musées, couplée à la science des matériaux. Cette approche scientifique permettra de réaliser de nouvelles études décisives pour la compréhension des techniques des artistes, pour l'expertise en histoire de l'art et pour la conservation des œuvres les plus précieuses.

On ne peut que souhaiter longue vie à Aglaé...

## Bibliographie

- [1] Amsel G., Heitz Ch., Menu M. (1986). MeV ion beam techniques: an outline. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **B14** : 30-37.
- [2] Bird J.R. (1991). Total analysis with IBA, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **B45** : 516.
- [3] Lahanier Ch., Amsel G., Heitz Ch., Menu M., Andersen H.H. (1986). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **B14** : 1-167.
- [4] Kusko B.H., Cahill T.A., Eldred R.A., Schwab R.N. (1984). Proton milliprobe analyses of the Gutenberg bible. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, n°1-3, **231** : 689-694.
- [5] Amsel G., Menu M., Moulin J., Salomon J. (1990). The dedicated accelerator based IBA facility AGLAE at the Louvre. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **B45** : 610-614.
- [6] Johansson S.A.E., Campbell J.L., Malmqvist K.G. (1995). *Particle induced X-ray Emission Spectrometry (PIXE)*. John Wiley and Sons, New York.
- [7] Maxwell J.A., Campbell J.L., Teesdale W.J. (1989). The Guelph PIXE software package (part I) GUPIX. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **B43** : 218-230.
- [8] Walter P. (1993). Altération géochimique et datation en archéologie. *Mém. de la Société Géologique de France*, **162** : 249-260.
- [9] Kiss Á.Z., Biron I., Calligaro T., Salomon J. (1994). Thick target yields of deuteron induced gamma-ray emission from light elements. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **B85** : 118-122.
- [10] Calligaro T., Castaing J., Dran J.-C., Moignard B., Pivin J.-C., Prasad G.V.R., Salomon J., Walter P. (2001). ERDA with an external helium ion micro-beam: advantages and potential applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **B181** : 180-185.
- [11] Querré G., Bouquillon A., Calligaro T., Salomon J. (1995). Analyses de gemmes par faisceaux d'ions. *Analisis Magazine*, **23** : 25-28.
- [12] Calligaro T., Bouquillon A., Querré G., Poirot J.-P. (1995). Les rubis d'Ishtar : étude en laboratoire. *Actes du colloque Cornaline et Pierres précieuses*, Paris 1995, la Documentation Française, 1999, 211-227.
- [13] Poupeau G., Bellot-Gurlet L., Dorighel O., Calligaro T., Dran J.-C., Salomon J. (1996). PIXE et traces de fission : une approche des réseaux d'échanges de l'obsidienne dans l'aire andine préhispanique (Colombie, Équateur). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **323** : 443-450.
- [14] Neelmeijer C., Brissaud I., Calligaro T., Demortier G., Hautajarvi A., Mader M., Martinot L., Schreiner M., Tururnala T., Weber G. (2000). Painting, a challenge for XRF and PIXE analysis. *X-ray spectrometry*, **29** : 101-110.
- [15] Walter P., Rouveret A. (2004). Les techniques de la peinture grecque, dans Rouveret A. *La peinture grecque dans les collections du Musée du Louvre*. Fayard, 133-161.
- [16] Dubus M., Salomon J., Walter P., Colson I. (2000). *Ion beam analysis of the surfaces and corrosion products of middle-age lead seals*. Actes du 6<sup>th</sup> International conference on Non destructive testing and microanalysis, for the diagnostics and conservation of the cultural and Environmental heritage, Rome, 739-1750.
- [17] Martinetto P., Dran J.C., Moignard B., Salomon J., Walter P. (2001). *In situ RBS study of the kinetics of galena thermal oxidation by means of 4He external micro-beam*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, Section B, **181** : 703-706.
- [18] Pierrat-Bonnefois G., Biron I. (2003). La tête égyptienne en verre bleu : la conclusion d'une enquête. *Revue du Louvre et des Musées de France*, **3** : 27.
- [19] Walter P., Variola A., Zomer F., Jaquet M., Loulergue A. (2009). A new high quality X-ray source for Cultural Heritage. *Comptes Rendus du Physique*, **10** : 676-690.