



UNIL | Université de Lausanne

Unicentre

CH-1015 Lausanne

<http://serval.unil.ch>

Year : 2017

Apport de la spectroscopie Raman dans l'analyse de peintures automobiles, étude de comparabilité inter-laboratoires et combinaison de données spectroscopiques

Lambert Danny

Lambert Danny, 2017, Apport de la spectroscopie Raman dans l'analyse de peintures automobiles, étude de comparabilité inter-laboratoires et combinaison de données spectroscopiques

Originally published at : Thesis, University of Lausanne

Posted at the University of Lausanne Open Archive <http://serval.unil.ch>

Document URN : urn:nbn:ch:serval-BIB_DD70B27E1A487

Droits d'auteur

L'Université de Lausanne attire expressément l'attention des utilisateurs sur le fait que tous les documents publiés dans l'Archive SERVAL sont protégés par le droit d'auteur, conformément à la loi fédérale sur le droit d'auteur et les droits voisins (LDA). A ce titre, il est indispensable d'obtenir le consentement préalable de l'auteur et/ou de l'éditeur avant toute utilisation d'une oeuvre ou d'une partie d'une oeuvre ne relevant pas d'une utilisation à des fins personnelles au sens de la LDA (art. 19, al. 1 lettre a). A défaut, tout contrevenant s'expose aux sanctions prévues par cette loi. Nous déclinons toute responsabilité en la matière.

Copyright

The University of Lausanne expressly draws the attention of users to the fact that all documents published in the SERVAL Archive are protected by copyright in accordance with federal law on copyright and similar rights (LDA). Accordingly it is indispensable to obtain prior consent from the author and/or publisher before any use of a work or part of a work for purposes other than personal use within the meaning of LDA (art. 19, para. 1 letter a). Failure to do so will expose offenders to the sanctions laid down by this law. We accept no liability in this respect.



UNIL | Université de Lausanne

Unicentre

CH-1015 Lausanne

<http://serval.unil.ch>

Year : 2017

**APPORT DE LA SPECTROSCOPIE RAMAN DANS L'ANALYSE DE PEINTURES
AUTOMOBILES – ÉTUDE DE COMPARABILITÉ INTER-LABORATOIRES ET
COMBINAISON DE DONNÉES SPECTROSCOPIQUES**

Danny Lambert

Danny Lambert (2017) Apport de la spectroscopie Raman dans l'analyse de peintures automobiles – étude de comparabilité inter-laboratoires et combinaison de données spectroscopiques

Originally published at : Thesis, University of Lausanne

Posted at the University of Lausanne Open Archive <http://serval.unil.ch>

Droits d'auteur

L'Université de Lausanne attire expressément l'attention des utilisateurs sur le fait que tous les documents publiés dans l'Archive SERVAL sont protégés par le droit d'auteur, conformément à la loi fédérale sur le droit d'auteur et les droits voisins (LDA). A ce titre, il est indispensable d'obtenir le consentement préalable de l'auteur et/ou de l'éditeur avant toute utilisation d'une oeuvre ou d'une partie d'une oeuvre ne relevant pas d'une utilisation à des fins personnelles au sens de la LDA (art. 19, al. 1 lettre a). A défaut, tout contrevenant s'expose aux sanctions prévues par cette loi. Nous déclinons toute responsabilité en la matière.

Copyright

The University of Lausanne expressly draws the attention of users to the fact that all documents published in the SERVAL Archive are protected by copyright in accordance with federal law on copyright and similar rights (LDA). Accordingly it is indispensable to obtain prior consent from the author and/or publisher before any use of a work or part of a work for purposes other than personal use within the meaning of LDA (art. 19, para. 1 letter a). Failure to do so will expose offenders to the sanctions laid down by this law. We accept no liability in this respect.

UNIVERSITÉ DE LAUSANNE

FACULTÉ DE DROIT, DES SCIENCES CRIMINELLES ET D'ADMINISTRATION PUBLIQUE
ECOLE DES SCIENCES CRIMINELLES

APPORT DE LA SPECTROSCOPIE RAMAN DANS L'ANALYSE DE PEINTURES AUTOMOBILES

ÉTUDE DE COMPARABILITÉ INTER-LABORATOIRES ET COMBINAISON DE
DONNÉES SPECTROSCOPIQUES

THÈSE DE DOCTORAT

PRÉSENTÉE À
L'ÉCOLE DE SCIENCES CRIMINELLES
DE L'UNIVERSITÉ DE LAUSANNE PAR

DANNY LAMBERT

LAUSANNE
2017

ISBN 2-940098-84-0



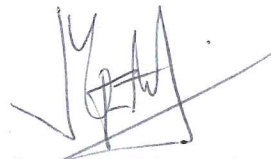
UNIL | Université de Lausanne
École des sciences criminelles
bâtiment Batochime
CH-1015 Lausanne

IMPRIMATUR

A l'issue de la soutenance de thèse, le Jury autorise l'impression de la thèse de M. Danny Lambert, candidat au doctorat en science forensique, intitulée

« Apport de la spectroscopie Raman dans l'analyse de peintures automobiles, étude de comparabilité inter-laboratoires et combinaison de données spectroscopiques »

Le Président du Jury



Professeur Marcelo Aebi

Lausanne, le 10 novembre 2017

REMERCIEMENTS

Cette thèse de doctorat a été présentée devant un jury composé par : Prof. Geneviève Massonnet (ESC, UNIL), directrice de thèse, Prof. Ludovic Duponchel (LASIR, Université de Lille, France), Capitaine Antoine Devémy (IRCGN, France) et Prof. Pierre Esseiva (ESC, UNIL). Ce jury était présidé par Prof. Marcelo Aebi (ESC, UNIL). Je tiens à remercier l'ensemble du jury pour la qualité de ses conseils et remarques ainsi que pour leur collaboration tout au long de cette thèse, et tout particulièrement Geneviève Massonnet qui m'a guidé depuis le début de cette aventure.

Je tiens également à remercier les différents partenaires qui m'ont aidé à travers diverses collaborations : Dr. Gilbert de Roy et Laetitia Heudt de l'Institut National de Criminalistique et de Criminologie (INCC, Belgique), Prof. Christian Adlhart et Michael Edelmann de la Zürcher Hochschule für Angewandte Wissenschaften (ZHAW, Zürich), Sabine Hess du Forensisches Institut der Kantonspolizei Zürich (FOR, Zürich), David Giauque de la Police Cantonale de Genève, et tout particulièrement Wolfgang Langer du Kriminaltechnisches Institut, Bundeskriminalamt (KT-BKA, Allemagne) qui a su me montrer un grand soutien malgré la distance ! Je souhaite aussi remercier vivement Riccardo Tagliapietra de Renishaw, avec qui j'ai eu un grand plaisir à apprendre les particularités techniques des instruments et sans qui les spectromètres ne m'auraient pas permis d'acquérir les données présentes dans cette thèse !

J'aimerais remercier l'équipe du groupe microtraces de l'ESC pour ces années de collaborations et de bonne humeur en labo mais aussi en dehors : Prof. Cyril Muehlethaler, Agathe Barreau, Dr. Line Gueissaz, Michael Schnegg, André Marolf, Marie Deviterne-Lapeyre, Céline Burnier. Mais aussi tout spécialement un grand merci à Virginie Favre pour ton soutien en laboratoire, l'ambiance que tu as su y mettre et ta gentillesse !

Je tiens à remercier l'ensemble de la famille des Sciences Criminelles, les étudiants que j'ai pu avoir durant mes années d'assistantat et pour qui c'était un bonheur d'enseigner et encadrer les travaux pratiques. Un grand merci tout particulier à Anne Marville, qui m'a accompagné depuis le début de mes études à l'UNIL, tant administrativement qu'humainement !

Je souhaiterais remercier mes acolytes des débuts : Dr. Sonja Bitzer, Dr. Frederic Béen, Dr. Matteo Gallidabino, Emanuele Sironi, et tout spécialement Aurèle Scoundrianos pour ces soirées tardives à travailler et sa bonté d'âme!

Je ne pourrais pas avoir passé autant de temps sur la thèse sans les moments de détente (et même de travail) apportés par ma seconde famille au sein de Satellite : Alex (Dr. Tuleu), Anne-Sy, Julien, Ulrich, Tim, Marcel (Chino), Hyli, Val, Matthias, Claire, Jordan, Lorin, Sonja, Bastien, Richard, Julie, Jamie, un grand merci à vous! J'aimerais aussi remercier mes amis : Davor, Stéphane (Tud), Velo, Joao, Ben, Bardiya, Darya, Fred !

Je tiens à remercier vivement ma famille et particulièrement mes parents pour tout leur soutien tout au long de ces études et sans qui je n'aurais pas pu réaliser le rêve d'un enfant de 12ans... J'aimerais finalement exprimer ma plus tendre gratitude à Andra pour son soutien au quotidien et les si belles aventures vécues en dehors de la recherche !

RÉSUMÉ

L'analyse de peintures automobiles en science forensique fait appel à une séquence analytique faisant intervenir un grand nombre de techniques. Parmi celles-ci, les spectroscopies infrarouge et Raman sont particulièrement importantes, car elles permettent d'obtenir des informations sur les structures chimiques présentes dans les peintures analysées, de façon rapide et directe. La spectroscopie infrarouge (FTIR) fait figure de technique de choix dans l'analyse de peintures, et est appliquée en routine dans la plupart des laboratoires forensiques. La FTIR étant très répandue, des bases de données internationales ont été rapidement mises en places. Ces bases de données sont présentes à la fois dans le cadre de la caractérisation de composés, que dans le cadre d'applications spécifiques, comme les bases de données européennes (EUCAP) et américaines (PDQ) de peintures automobiles. Ces dernières permettent de lier l'information chimique (FTIR) aux informations des véhicules à l'origine des peintures analysées (marque, modèle, code couleur, année, usine de production), par comparaisons de spectres infrarouges. La spectroscopie Raman, bien que complémentaire à la FTIR, souffre de sa complexité dans l'optimisation des paramètres de mesure, ainsi que de sa grande variabilité entre laboratoires. La volonté grandissante des laboratoires forensiques d'inclure la spectroscopie Raman dans les grandes bases de données internationales est ainsi retenue par ces considérations.

Afin d'évaluer le potentiel d'application de la spectroscopie Raman dans l'analyse de peintures automobiles dans un contexte d'échanges de données inter-laboratoires, les limitations évoquées sont étudiées dans le cadre de cette thèse. Ainsi, l'optimisation de la variabilité au sein d'un même laboratoire (intra-laboratoire) est investiguée. Cette étude permet de définir une procédure complète, comprenant à la fois la préparation d'échantillon, un protocole de calibrations, et une procédure d'acquisition permettant l'optimisation des paramètres de mesure. Cette procédure complète est testée par une étude inter-laboratoires comprenant des acquisitions d'un même set de peintures automobiles par plusieurs spectromètres Raman. Un algorithme de transfert (chimiométrique) est en outre comparé à cette procédure, afin d'en évaluer l'efficacité. Les résultats de cette recherche ont montré l'importance de l'aspect de surface des échantillons sur la variabilité des mesures Raman et l'efficacité de la procédure complète mise en place, sur la comparabilité inter-laboratoires.

Les couches de couleur des peintures sont analysées par spectroscopie Raman, à l'aide de deux longueurs d'onde laser différentes, et par FTIR. Les peintures sont caractérisées en fonction des composés majoritaires présents, par analyse visuelle des spectres. Une étude de la structure des données est réalisée par des analyses exploratoires afin de mettre en évidence d'éventuels liens entre les structures observées et les propriétés relatives aux véhicules dont sont issues les peintures. Les pouvoirs discriminatoires des techniques spectroscopiques sont ensuite évalués aussi bien par comparaisons visuelles que par l'observation des résultats des analyses exploratoires. Les résultats de cette étude ont permis de caractériser les peintures analysées en fonction des résines, pigments et matières de charge présents dans leur composition.

La spectroscopie Raman n'a pas mis en évidence un lien entre la structure des données avec les propriétés des véhicules (marque, couleur, etc.), au contraire de la FTIR dont un certain nombre d'échantillons indifférenciés correspondent à des véhicules de même marque, possédant le même code couleur et produits sur une même période (± 1 an). La confrontation des deux techniques spectroscopiques a par ailleurs permis de montrer un pouvoir discriminatoire plus important concernant la FTIR, par rapport aux données Raman, pour un même échantillonnage de peintures automobiles de couleur rouge.

Finalement, les données provenant autant de la spectroscopie Raman que de la FTIR sont combinées à l'aide de l'application novatrice d'un outil statistique multi-blocs. Cet outil exploratoire permet de visualiser une structure commune à plusieurs blocs de données considérés. Les résultats de cette partie de la recherche ont permis de mettre en évidence la structure globale des données Raman et infrarouges, correspondant à l'ensemble des combinaisons des composés caractérisés par les deux techniques spectroscopiques. L'observation des échantillons dans le nouvel espace créé par l'algorithme multi-blocs a permis de différencier l'ensemble des peintures de l'échantillonnage, à l'exception uniquement des véhicules partageant la combinaison de propriétés de marque, code couleur et année de production (± 1 an). Ces conclusions rejoignent ainsi le degré de discrimination d'un certain nombre d'études précédentes portant sur l'analyse de systèmes complets de peintures automobiles par une séquence analytique. Or les résultats de cette thèse ont démontré le même degré de discrimination obtenu uniquement à l'aide de l'analyse d'une seule couche des systèmes de peintures considérés (couche de couleur), par spectroscopies Raman et infrarouge.

ABSTRACT

The analysis of automotive paints in forensic science involves an analytical sequence comprising a large number of techniques. Among these, infrared and Raman spectroscopies are particularly important, as they produce information on the chemical structures present in the analyzed paint samples, obtained in a rapid and direct manner. Infrared spectroscopy (FTIR) is a technique of choice for paint analysis, and is applied routinely in most forensic laboratories. Since FTIR is very widespread, international databases have been rapidly created. These databases are related both in the characterization of compounds and in specific applications, such as the European (EUCAP) and American (PDQ) databases of automotive paints. The latter enable the chemical information (FTIR) to be linked to vehicles' properties (make, model, color code, year, production plant) by comparing infrared spectra. Raman spectroscopy, although complementary to FTIR, suffers from its complexity in the optimization of measurement parameters, as well as its great variability between laboratories. The increased interest of forensic laboratories to include Raman spectroscopy in large international databases is thus retained by these considerations.

In order to evaluate the potential of Raman spectroscopy in the analysis of automotive paints in a context of inter-laboratory data exchange, the limitations discussed above are studied in this thesis. Thus, variability optimization within the same laboratory (intra-laboratory) is investigated. This study enables the definition of a complete procedure, including sample preparation, as well as a calibration protocol, and an acquisition procedure allowing the optimization of measurement parameters. This complete procedure is evaluated by an inter-laboratory study involving acquisitions of the same set of automotive paints by several Raman spectrometers. A transfer algorithm (chemometrics) is also compared with this procedure, in order to evaluate its effectiveness. The results of this research highlighted the importance of the surface roughness of the samples on the variability of the Raman measurements, and the effectiveness of the complete established procedure on inter-laboratory comparability.

Paint color layers (basecoat) are analyzed by Raman spectroscopy, using two different laser wavelengths, and by FTIR. The paints are characterized according to the main compounds, by the visual analysis of spectra. A study of the data structure is carried out by exploratory analyzes in order to explore possible links between the observed structures and the vehicles' properties. The discriminating powers of the spectroscopic techniques are then evaluated by both visual comparisons and observation of the results coming from the exploratory analyzes. The results of this study enabled the characterization of paints related to binders, pigments and fillers present in their composition.

Raman spectroscopy did not indicate a link between the data structure and vehicles' properties (make, color, etc.), unlike the FTIR for which a number of undifferentiated samples corresponded to vehicles of the same car make, with the same color code and produced over the same period (± 1 year). The comparison of both spectroscopic techniques highlighted a greater discriminating power related to FTIR compared to Raman data, for a same set of red automotive paints.

Finally, data from both Raman and FTIR spectroscopies are combined using the innovative application of a multi-blocks statistical tool. This exploratory tool allows visualizing a structure common to several blocks of data. This part of the research revealed the overall data structure related to Raman and infrared spectra, corresponding to all combinations of compounds, characterized by the two spectroscopic techniques. Observation of the samples in the new space created by the multi-blocks algorithm enabled to differentiate all paint samples, with the exception of vehicles sharing the properties combination of car make, color code and year of production (± 1 year). These conclusions are comparable with the degree of discrimination of a number of previous studies on the analysis of complete automotive paint systems by an analytical sequence. However, the results of this thesis demonstrated the same degree of discrimination obtained only by the analysis of a single layer of the paint systems under consideration (basecoat) by Raman and infrared spectroscopies.

LEXIQUE

A = Aminoanthraquinone (contexte de famille chimique de pigments)

ACR = Acrylique

ALK OPH = Alkyde Ortho-phtalique

ASTM = American Society for Testing and Materials

BKA = BundesKriminalAmt (Allemagne)

CCSWA = Common Component and Specific Weight Analysis (analyse en composantes communes et poids spécifiques)

CPCA = Consensus PCA

DIC = Differential Interference Contrast microscopy

DPP = DicoPyrroloPyrrole

EPG = ENFSI Paint & Glass working group

EUCAP = European Collection of Automotive Paints

FT-NIR = Spectroscopie Proche InfraRouge à Transformée de Fourier

FWHM = Largeur à mi-hauteur d'un pic

HPCA = Hierarchical PCA (PCA hiérarchique)

IRCGN = Insitut de Recherche Criminelle de la Gendarmerie Nationale (France)

LDA = Linear Discriminant Analysis (Analyse discriminante linéaire)

LMJ = Lieber & Mahadeven-Jansen baseline treatment

MSC = Multiplicative Scatter Correction Normalization

NA = Non défini (sans réponse) // Ouverture numérique dans le contexte optique

NIR = Infrarouges Proches

OEM = Original Equipment Manufacturer

PCA = Principal Component Analysis (analyse en composantes principales)

PDS = Piecewise Direct Standardization

PLS-DA = Partial Least Square - Discriminant Analysis

Py-GC/MS = Pyrolyse-Chromatographie Gazeuse/Spectrométrie de Masse

Q = Quinacridone

RMN = Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire

SIMCA = Soft Modeling of Class Analogy (modélisation indépendante d'analogies de classes)

SNV = Standard Normal Variate Normalization

STY = Styrene

SWGMAT = Scientific Working Group for Materials Analysis of the American Society of Trace Evidence Examiners (ASTEE)

UV-Vis = Rayonnement Ultra-Violet et Visible

A/D = Analog-to-Digital

ALK IPH = Alkyde Iso-phtalique

AR = Arylide

ATR = Attenuated Total Reflectance (réflexion totale atténuée)

CCD = Charge-Couple Device (dispositif à tranfert de charge)

CIE = Commission Internationale de l'Eclairage

DAR = Diarylide

DP = Discriminating Power (pouvoir discriminatoire)

ENFSI = European Network of Forensic Science Institutes

ESC = Ecole des Sciences Criminelles, UNIL

FTIR = Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier

FT-Raman = Spectroscopie Raman à Transformée de Fourier

HCA = Hierarchical Clustering Analysis (Analyse par groupements hiérarchiques)

INCC = Institut National de Criminalistique et de Criminologie (Belgique)

K-NN = K-Nearest Neighbors (K-voisins les plus proches)

LKA = LandesKriminalAmt (Allemagne)

MEL = Mélamine

MSP = MicroSpectroPhotométrie

NAS = Naphtol AS

NIST = US National Institute of Standards and Technology

PC = Principal Component (composante principale)

PDQ = Internation automotive paint database Paint Data Query

PLS = Partial Least Square

PUR = Polyuréthane

q = Composante commune

QDA = Quadratic Discriminant Analysis (Analyse discriminante quadratique)

SEM/EDX = Scanning Electron Microscope/Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (Microscope électronique à balayage / spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie)

SNR = Rapport Signal-sur-Bruit

SRM = Standard Reference Material

SVM = Support Vector Machine classification (classification par machine à vecteurs de support)

TLC = Chromatographie sur Couche Mince

XRF = Spectroscopie de Fluorescence à Rayons X

TABLE DES MATIERES

1	Introduction.....	1
1.1	Contexte global et objectifs.....	1
1.2	Contexte forensique.....	2
1.3	Les peintures automobiles.....	4
1.3.1	Systèmes OEM.....	4
1.3.2	Composition des peintures.....	6
1.4	Séquences analytiques en sciences forensiques.....	8
1.5	Macro/Microscopie.....	9
1.5.1	Stéréo-microscopes (macroscopes).....	9
1.5.2	Microscopes.....	9
1.6	Observation et mesure de la couleur.....	12
1.6.1	MicroSpectroPhotométrie (MSP) (Ryland & Suzuki, 2012).....	14
1.7	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.....	15
1.8	Autres techniques avancées.....	17
2	La spectroscopie Raman.....	18
2.1	Effet Raman.....	20
2.2	Complémentarité Raman-Infrarouge.....	25
2.3	Instrumentation.....	31
2.3.1	Le laser.....	31
2.3.2	Le microscope.....	36
2.3.3	Les filtres de rejet.....	39
2.3.4	Le spectrographe.....	41
2.3.5	Le détecteur.....	44
3	Applications de la spectroscopie Raman à l'analyse de peintures.....	46
3.1	Analyses de peintures en science forensique.....	48
3.1.1	Peintures architecturales et domestiques.....	50
3.1.2	Peintures en spray (graffitis).....	52
3.1.3	Peintures automobiles.....	53

4	Chimiométrie appliquée à la spectroscopie Raman.....	57
4.1	Prétraitements	59
4.1.1	Débruitage (denoising) et lissage	59
4.1.2	Correction de ligne de base / bruit de fond (background).....	63
4.1.3	Normalisation	66
4.2	Outils exploratoires non supervisés	68
4.3	Outils de classification supervisés	72
4.3.1	Quadratic discriminant analysis (QDA).....	73
4.3.2	Linear discriminant analysis (LDA).....	74
4.3.3	K-nearest neighbor (K-NN)	75
4.3.4	Partial Least Square – Discriminant Analysis (PLS-DA).....	76
4.3.5	Support Vector Machine (SVM).....	77
4.3.6	Soft Modeling of Class Analogy (SIMCA)	78
4.3.7	Validation & optimisation	79
4.4	Récapitulatif des traitements chimiométriques sélectionnés.....	81
5	Techniques multi-blocs	82
5.1	Concatenated PCA (Sum-PCA).....	84
5.2	Consensus Principal Component Analysis (CPCA)	84
5.3	Hierarchical Principal Component Analysis (HPCA)	85
5.4	Common Component and Specific Weight Analysis (CCSWA)	86
6	Bases de données forensiques de peintures automobiles.....	89
6.1	Paint Data Queries (PDQ)	89
6.1.1	Fonctionnement d'une requête au sein de PDQ.....	90
6.1.2	Exemple d'application	91
6.2	European Collection of Automotive Paint (EUCAP)	93
6.2.1	Fonctionnement d'une requête au sein d'EUCAP	94
6.2.2	Exemple d'application	95

7	Buts & méthodologie.....	97
7.1	Définition et description de l'échantillonnage	98
7.2	Optimisation de la variabilité des mesures Raman intra-laboratoire	98
7.3	Evaluation de la variabilité des mesures Raman inter-laboratoires	98
7.4	Caractérisation et structure des données Raman	98
7.5	Caractérisation et structure des données FTIR	99
7.6	Application et évaluation d'un outil multi-blocs à des données spectroscopiques de peintures	99
8	Echantillonnage	101
8.1	Type de mise en peinture.....	101
8.2	Couleur	101
8.3	Récolte des échantillons.....	103
8.4	Gestion des échantillons	103
8.5	Caractéristiques générales de l'échantillonnage	104
8.6	Préparation des échantillons avec polissage.....	108
9	Optimisation de la variabilité Raman intra-laboratoire	109
9.1	Influence de la préparation d'échantillon	110
9.1.1	Matériel & méthodes	110
9.1.2	Design expérimental (DoE).....	110
9.1.3	Analyse par profil de profondeur (depth profile).....	115
9.1.4	Influence de l'aspect de surface.....	118
9.2	Calibrations.....	121
9.2.1	Calibration de l'échelle des fréquences (Raman shift).....	121
9.2.2	Calibration d'une fonction réponse (intensité Raman).....	123
9.3	Influence des standards de luminescence sur l'application d'outils chimiométriques à des peintures automobiles	124
9.3.1	Matériel & méthodes	125
9.3.2	Résultats.....	126
9.4	Tests préliminaires	133
9.5	Procédure d'acquisition.....	134
9.6	Traitement de ligne de base.....	137
9.6.1	Ajustement polynomial modifié (Lieber & Mahadevan-Jansen, 2003).....	137
9.6.2	Algorithme de Savitzky-Golay (Savitzky & Golay, 1964).....	140
9.6.3	Comparaison entre un traitement de ligne de base polynomial et une dérivée	142

10	Variabilité Raman inter-laboratoires.....	153
10.1	Instrumentation	153
10.2	Echantillonnage	156
10.3	Evaluation de la procédure de calibration	158
10.4	Evaluation d'un algorithme de transfert entre instruments.....	162
11	Caractérisation des données Raman.....	171
11.1	Données Raman avec laser 785nm	171
11.1.1	Groupes de spectres.....	173
11.1.2	Discriminations au sein des groupes.....	184
11.1.3	Analyse exploratoire.....	186
11.1.4	HCA.....	196
11.2	Données Raman avec laser 488nm	198
11.2.1	Groupes de spectres.....	201
11.2.2	Discriminations au sein des groupes.....	216
11.2.3	Analyse exploratoire.....	218
11.2.4	HCA.....	224
12	Caractérisation des données FTIR	226
12.1	Méthode instrumentale	226
12.2	Résultats – interprétation des spectres FTIR.....	227
12.3	Analyse exploratoire.....	230
12.3.1	HCA.....	238
12.4	Requêtes dans la base de données européenne (EUCAP)	246
12.4.1	Méthodologie	246
12.4.2	Résultats.....	246
12.4.3	Influence du prétraitement du signal.....	247
12.4.4	Application d'une fonction de correction à l'aide de l'algorithme PDS.....	250

13	Application et évaluation d'un outil multi-blocs à des données spectroscopiques de peintures	255
13.1	Evaluation de l'algorithme CCSWA appliqué à des données de peintures domestiques ...	255
13.1.1	Matériel & Méthodes	256
13.1.2	Résultats	257
13.2	Application d'une technique mutli-blocs aux données spectroscopiques de peintures automobiles.....	264
13.2.1	Matériel & Méthodes	267
13.2.2	Combinaison des données Raman 488nm et 785nm.....	268
13.2.3	Combinaison des données Raman (488nm et 785nm) et infrarouge (FTIR).....	283
13.2.4	Combinaison des données Raman (488nm) et infrarouge (FTIR)	293
13.2.5	Classification supervisée.....	304
13.2.6	Conclusion	307
14	Discussion générale.....	308
14.1	Echantillonnage – peintures automobiles.....	308
14.2	Optimisation de la variabilité Raman intra-laboratoire	311
14.3	Variabilité Raman inter-laboratoires.....	314
14.4	Caractérisation des données Raman	316
14.5	Caractérisation des données FTIR	318
14.6	Application d'un outil multi-blocs	322
14.7	Niveaux des liens entre peintures automobiles.....	325
14.8	Application à des traces	329
15	Conclusions & perspectives.....	331
15.1	Conclusions.....	331
15.2	Perspectives.....	336
16	Références.....	338

1 INTRODUCTION

1.1 CONTEXTE GLOBAL ET OBJECTIFS

Cette thèse prend son origine sur la base d'un constat effectué sur la sensibilité de la spectroscopie Raman aux paramètres de mesures en fonction du laboratoire, dans l'analyse de peintures en criminalistique (Muehlethaler et al., 2013b). En effet, cette étude a mis en exergue des différences de classification statistiques en fonction du laboratoire et non des échantillons distincts analysés, vraisemblablement à cause de fortes différences instrumentales entre laboratoires.

Ces disparités de conditions instrumentales, dans l'analyse de peinture en science forensique par spectroscopie Raman, ne sont effectivement pas réglementées par des normes (ASTM E30 Committee, 2014) ou directives internationales (ENFSI pour l'Europe ou SWGMAT pour l'Amérique). Ces dernières mentionnent brièvement la technique et préconisent l'utilisation d'un type de source laser ainsi que de capteurs sensibles. Or, ceci ne permet pas de pallier à des problèmes de comparabilité entre spectres du même échantillon effectués dans des laboratoires différents.

Cette problématique soulève bien des questions dans l'optique d'un développement de la spectroscopie Raman dans des bases de données internationales, permettant l'échange d'informations rapide à destination de la justice. Les limitations d'utilisation de grandes bases de données forensiques de peintures automobiles, telles EUCAP en Europe (EUCAP CG-EPG-ENFSI, 2017; George, 2011; Stoecklein, 1995) ou PDQ en Amérique (Buckle et al., 1997a; Fasasi et al., 2015; Lavine et al., 2014a, 2014b, 2015, 2016), peuvent déjà montrer des problèmes similaires pour des données provenant d'analyses par spectroscopie infrarouge.

Cette thèse vise ainsi à optimiser la comparabilité des mesures Raman de peintures automobiles, favorisant l'échange inter-laboratoires et la création de bases de données, permettant une utilisation opérationnelle des données forensiques. L'apport de cette technique spectroscopique non-destructive et rapide, combinée à des outils statistiques (chimiométrie), sera évalué sous l'angle de la discrimination de peintures automobiles. De plus, dans l'optique de pouvoir implémenter cette technique dans les bases de données existantes afin d'augmenter leur efficacité, un outil chimiométrique permettant la combinaison de données de nature différente sera appliqué pour la première fois en criminalistique. Cette application novatrice permet dans ce contexte de pouvoir combiner les informations fournies par la spectroscopie infrarouge, ainsi que celles fournies par la spectroscopie Raman.

1.2 CONTEXTE FORENSIQUE

L'analyse de peinture en criminalistique concerne autant les peintures domestiques, les graffiti, ou encore les peintures automobiles (Caddy, 2001). En effet, lors d'accidents de la route avec délits de fuite autant que lors de reconstruction d'accident, l'analyse de peinture automobile permet de donner des informations précieuses à la justice. Ces informations peuvent intervenir aussi bien lorsqu'un véhicule suspect est retrouvé, que lorsque les enquêteurs sont à la recherche d'un véhicule (Figure 1). Il s'agit dès lors, non plus de comparer deux systèmes de peinture et d'en inférer une potentielle source commune, mais d'apporter des éléments d'enquête à un niveau opérationnel.

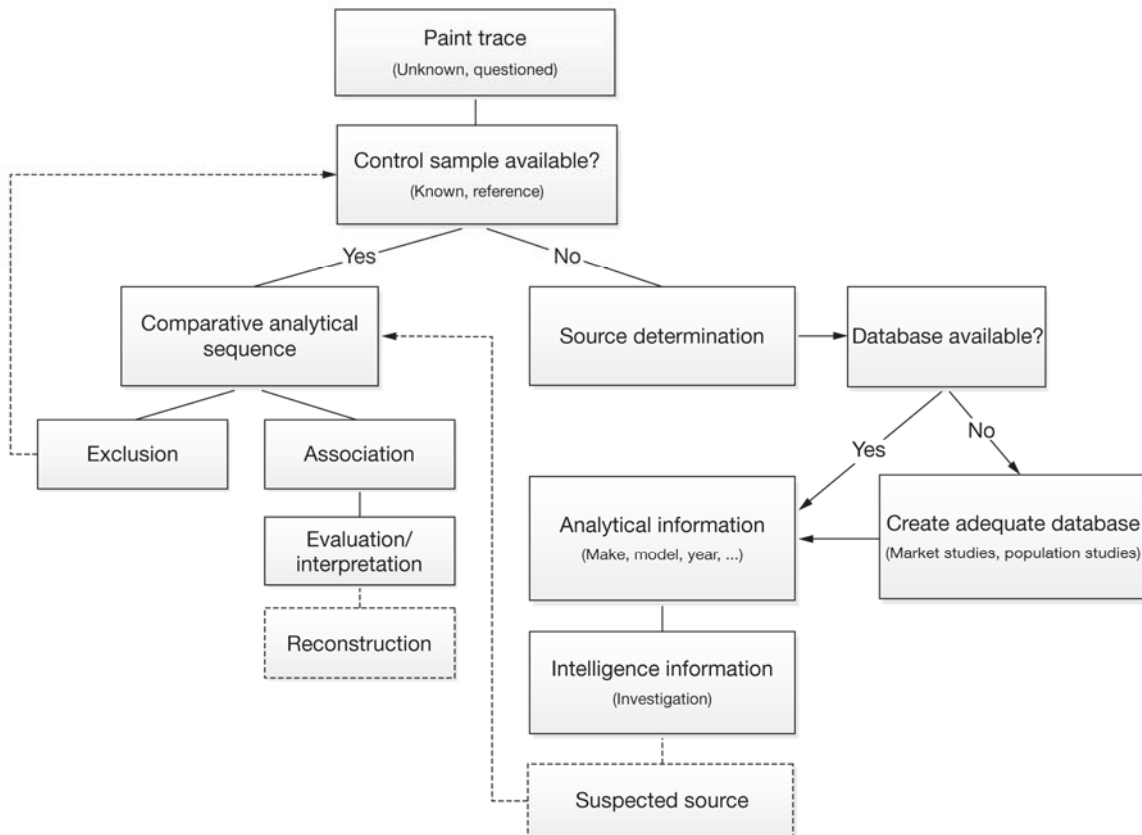


Figure 1 : Séquence générale d'une analyse de peinture en science forensique (Muehlethaler et al., 2013a)

Dans ce cadre opérationnel, il s'agira, à partir d'une trace de peinture, de fournir des informations sur le type de véhicule à l'origine de cette trace. Pour ce faire, le cadre de travail appelé « ACE-(V) » (Analyse-Comparaison-Evaluation-Vérification) peut être appliqué. Il s'agit en effet d'un canevas largement appliqué en criminalistique, que ça soit dans le domaine des traces digitales (Ashbaugh, 1991), des documents (Huber, 1959), des traces de semelles (Tuthill & George, 1994) ou encore dans le domaine des microtraces. Cette approche permet d'éviter un biais lors de la comparaison de traces en imposant une étape préliminaire d'analyse sans les informations de l'échantillon de comparaison.

L'application de ce cadre au domaine spécifique des peintures automobiles peut être décrite de la façon suivante :

- Analyse : chaque échantillon de peinture est analysé en suivant une séquence de travail du plus général au particulier et du moins destructif au plus destructif, afin de préserver l'intégrité de l'indice ainsi que de limiter les analyses au plus pertinentes. L'aspect extérieur du fragment de peinture sera décrit, ses couleurs, ses dimensions, avant de subir des examens plus poussés. Cette étape permet de caractériser la trace indiciaire indépendamment de l'échantillon de comparaison et de la décrire selon les différentes techniques appliquées.
- Comparaison : cette étape peut intervenir autant avec la présence physique de l'élément à comparer (un véhicule suspecté d'être à l'origine de la trace analysée), qu'avec l'aide de bases de données. En effet, lorsqu'il s'agit de donner une information opérationnelle aux enquêteurs, l'utilisation de ces banques de données permet d'orienter la justice sur une liste de marques, modèles, voire années de fabrication de véhicule potentiellement à l'origine de la trace.
- Evaluation : une fois l'étape de comparaison effectuée, il s'agit de décrire les conclusions de la comparaison analytique dans le contexte de l'action délictueuse en question. Cette étape fait appel, le plus souvent, à une évaluation des observations des étapes précédentes sous l'angle de deux hypothèses mutuellement exclusives. Des bases de données sont également utiles à ce stade, afin de se prononcer sur la rareté des caractéristiques observées.

1.3 LES PEINTURES AUTOMOBILES

1.3.1 SYSTÈMES OEM

Les systèmes de peintures originaux de l'industrie automobiles portent l'appellation « OEM » pour « Original Equipment Manufacturer ». Il s'agit bien d'un système de mise en peinture et non d'une couche unique. En effet, afin d'obtenir les propriétés optiques, esthétiques et physico-chimiques propres à l'application sur un véhicule, un système OEM est composé de différentes couches ayant des propriétés distinctes. Il existe également des systèmes repeints, soit encore dans la chaîne de production, soit par des carrossiers ou particuliers après un accident ou afin de corriger des abrasions. Ces deux types peuvent se différencier par les matériaux utilisés. En effet, sur la chaîne de production, on rencontrera parfois les mêmes formulations de peintures ou similaires à l'OEM, alors qu'une différence de matériaux sera souvent rencontrée sur des peintures repeintes ultérieurement.

Le plus souvent, ces systèmes sont composés de quatre à cinq couches, définies comme suit (de la carrosserie vers l'extérieur)(Streitberger & Dössel, 2008) :

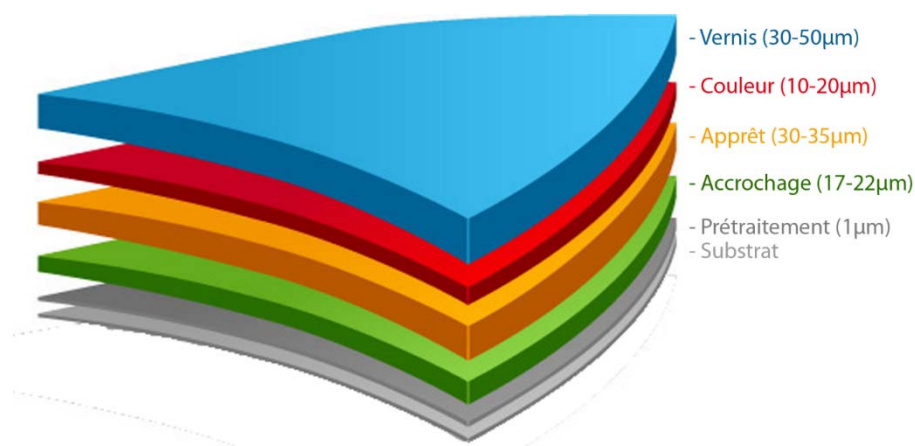


Figure 2 : représentation des couches de peintures composant un système OEM. Source BASF Coatings (BASF, 2017).

- La couche de prétraitement : le plus souvent, les carrosseries sont faites de plusieurs matériaux métalliques, qui sont majoritairement composés d'acier ou d'aluminium. L'acier étant particulièrement sensible à la corrosion, la surface est prétraitée suivant un processus de phosphatage au zinc, qui ajoute une très fine couche protectrice de phosphate de zinc, après attaque de la solution d'acide phosphorique sur l'alliage ferreux de la carrosserie.
- L'accrochage (e-coat primer) : il s'agit de la couche directement en contact avec la carrosserie, elle protège également le métal du véhicule contre la corrosion et permet l'adhérence du système de peinture au véhicule. Elle est appliquée par électrodéposition cathodique, cela signifie que la carrosserie, chargée négativement, est plongée dans un bain de peinture chargé positivement, afin d'obtenir une déposition fine, homogène et rapide. Cette couche possède une morphologie de surface caractéristique, sous la forme d'une « peau d'orange », due aux bulles d'oxygène et d'hydrogène produites lors de la déposition. Son rôle est également de protéger contre les éclats (de pierres par exemple), à l'aide de l'ajout de polyester ou de polyurethane à la résine epoxy, constituant le plus souvent ces couches.

- L'apprêt (primer surfacer): permet de faire le lien entre l'accrochage et les couches supérieures (topcoats), ainsi que de protéger les couches inférieures contre les UV et les intempéries auxquelles elles sont particulièrement sensibles. La couche d'apprêt joue un rôle primordial dans l'aspect général du système de peinture final. C'est pourquoi, l'évaluation de la meilleure formulation de cette peinture doit tenir compte de l'entière du système. Enfin, l'apprêt permet de lisser le système de peinture, afin de corriger la rugosité due à la couche d'accrochage ainsi qu'à la rugosité de la carrosserie elle-même.
- La couleur (basecoat): couche esthétique du système de peinture, elle comprend également un rôle dans la durabilité de la peinture. Avec une gamme de couleur se développant de plus en plus, avec l'apparition d'environ 1000 nouvelles couleurs par année (Streitberger & Dössel, 2008), cette couche constitue une véritable source de variabilité entre les marques, modèles et années de fabrication. Ses constituants essentiels sont les pigments et particules à effets. En dehors des considérations esthétiques dans le choix des pigments, ils remplissent également un rôle dans la résistance aux intempéries, aux UV, aux attaques chimiques ou à la chaleur. La composition de cette couche a évolué depuis les années 1970 où la majorité des mises en peinture étaient des couleurs unies (et non métallisées) faites en une seule couche, majoritairement à base de résine alkyde. De nos jours, les couches supérieures comprennent la couche de couleur, sur laquelle est placée une couche protectrice de vernis, et la plupart présentant des particules à effets (aluminium, pigments nacrés ou à couleur variable). Des peintures sans vernis et unies sont désormais mineures en Europe mais peuvent encore se retrouver, surtout dans les véhicules d'entrée de gamme ou les véhicules commerciaux, le plus souvent de couleur blanche. La couche de couleur peut être classée en trois catégories (en fonction du pourcentage de particules solides par rapport au solvant) : moyennement solides (25-40% de particules solides dans un solvant organique), hautement solides (45-60% de particules solides dans un solvant organique) ou à base d'eau (20-45% de particules solides dans un solvant aqueux). En Europe, les peintures à base d'eau sont les plus utilisées et deviennent majoritaires dans le monde depuis 2000. La résine principale de ce type de peinture est typiquement basée sur des acryliques et/ou polyester. L'épaisseur de la couche va dépendre du pouvoir couvrant et donc de la couleur choisie. En effet, les couches grises (ayant un bon pouvoir couvrant) sont typiquement de l'ordre de 10 μ m, les blanches environ 20 μ m et les jaunes/rouges jusqu'à 30 μ m.
- Le vernis (clearcoat) : il s'agit de la couche en contact direct avec l'environnement extérieur. Cette couche transparente sert de protection environnementale pour le système de peinture, et en particulier, pour la couche de couleur. Elle est basée majoritairement sur une résine acrylique (avec mélamine, uréthane, mélamine silane ou mélamine carbamate) ou acide epoxy.
Le vernis doit répondre de la protection contre l'érosion due à l'environnement (pluies acides, salinité, pollutions, oiseaux, sève d'arbres, etc.), de la durabilité de la couleur (protection UV) ou encore de la protection contre les griffures.

1.3.2 COMPOSITION DES PEINTURES

Une peinture est généralement constituée des éléments suivants :

- La résine : également appelée « liant » est l'élément liant les constituants de la peinture entre eux et celle-ci au support. Les résines peuvent être classées en deux catégories. Les résines convertibles sont des matériaux qui sont appliqués non polymérisés (ou partiellement) et qui polymérisent une fois appliqués (ex. huiles, alkydes qui correspondent à des résines polyester où des huiles naturelles sont incorporées, amino, epoxy, phenoliques, polyuréthanes, acryliques) (Kobilinsky, 2012). Les résines dites non convertibles sont des matériaux appliqués dans un état polymérisé, et transportés par un véhicule (solvant) qui s'évapore une fois l'application effectuée (Talbert, 2007) (ex. cellulose, nitrocellulose, chlorinated rubber, vinyl resins).
- Les pigments : particules organiques ou inorganiques, en suspension dans la peinture afin de lui apporter la couleur, l'opacité ou encore une protection contre la corrosion. Traditionnellement, les pigments inorganiques ont une fonction protectrice alors que les organiques sont plutôt relatifs à l'aspect décoratif de la peinture (de par leur pouvoir de teinte plus grand, dû à leur forte absorption de la lumière). Leur taille et forme ont une grande influence sur les propriétés de la peinture. Leur dispersion doit être uniforme dans la résine, afin de permettre une apparence homogène. La proportion de pigments par rapport au liant influence les propriétés de la couche de peinture. En effet, une augmentation de la concentration en pigments va augmenter la viscosité, l'adhésion, l'imperméabilité à l'eau et la résistance aux impacts, mais va diminuer la brillance d'une peinture. Le pigment le plus répandu dans l'industrie des peintures est le dioxyde de titane (TiO_2) qui peut se retrouver sous différentes formes polymorphiques (rutile, anatase et brookite) qui possèdent différentes propriétés. La structure cristalline la plus utilisée est la forme rutile, car elle possède un indice de réfraction plus élevé qui permet à la peinture d'acquies un meilleur pouvoir couvrant. La forme anatase, plus sensible à l'environnement, est utilisée dans des applications intérieures et confère une couleur blanche plus franche que la structure rutile. De par ces propriétés couvrantes et la coloration blanche, ce pigment est essentiel afin d'ajuster la teinte d'une peinture (Kobilinsky, 2012).
- Les particules à effet : le plus souvent des particules d'aluminium ou de mica, sont de nos jours présentes dans la majorité des peintures automobiles afin d'apporter des propriétés esthétiques (brillance), mais aussi afin de prévenir la corrosion. Leur forme ainsi que leur orientation vont apporter des différences dans l'aspect final du système de peinture. En fonction du type d'application (spray pneumatique ou électrostatique), les particules seront orientées différemment et peuvent influencer le résultat final. Ceci peut être important lors de repeinte d'une peinture OEM par un carrossier, qui ne peut pas toujours utiliser le bon système d'application. Finalement, afin de produire l'effet désiré, les peintures métallisées contiennent habituellement des pigments organiques, car ces derniers sont plus transparents que les pigments inorganiques.

-
- Les solvants : liquides pouvant diluer la résine, afin de permettre son application sur le support, sans modifier les propriétés de la peinture. Le temps et le mode de séchage sur la chaîne de production vont influencer grandement le type de solvant utilisé, en plus des propriétés de la peinture elle-même. Le coût ainsi que le stockage de ces solvants peuvent également entrer en compte dans le choix d'une formulation. Ceci explique l'intérêt grandissant pour des peintures produites à base d'eau (waterborne) ou des peintures en poudres.
 - Les matières de charges : il s'agit de matériaux non solubles dans la résine ou le solvant de la peinture (comme les pigments), et qui n'apportent pas de propriétés esthétiques au système de peinture. Ils permettent de modifier, entre autres, les propriétés mécaniques, l'adhésion, la viscosité et la perméabilité de la couche de peinture. Les pigments utilisés comme matière de charge possèdent un indice de réfraction proche de celui de la résine (environ 1.6) et ne produisent donc pas d'effets optiques. Les plus communs sont le talc (silicate de magnésium hydroxylé, pour une meilleure flexibilité et une bonne imperméabilité), le kaolin (silicate d'aluminium, pour prévenir la sédimentation et pour aplatir la couche de peinture), la calcite (carbonate de calcium, sensible aux acides), le quartz ou le sulfate de baryum (ou barytes, pour la résistance aux acides et bases).
 - Les additifs : correspondent à des produits chimiques ajoutés à la peinture et qui peuvent modifier aussi bien les propriétés de la couche sous forme liquide que sous forme de film solide. Cela comprend par exemple, la viscosité, la dispersion des pigments, la stabilité, la flexibilité, la résistance aux bactéries, etc.

1.4 SÉQUENCES ANALYTIQUES EN SCIENCES FORENSIQUES

Avec une palette de composés aussi variés que ceux présents dans un système OEM, comme décrit précédemment, il faut déployer une large gamme de techniques analytiques différentes afin de qualifier le plus complètement possible, une peinture automobile. Ces méthodes suivent le principe largement appliqué en sciences forensiques, du plus général au particulier. En effet, les techniques permettant de décrire de la façon la plus générale seront appliquées avant les analyses des plus petits constituants de la peinture. De même, les méthodes les moins destructives seront préférées aux méthodes destructives, afin de préserver l'intégrité de la pièce de question (ASTM E30 Committee, 2014). Ces dernières seront donc appliquées après les méthodes non destructives, autant que faire se peut. Finalement, il est important de noter que la séquence analytique appliquée, va dépendre du temps à disposition, des coûts, de l'information apportée par les techniques, de la taille et du type d'échantillon rencontré. Il n'en sera pas de même, pour en citer quelques-uns, concernant une carrosserie entière que pour une trace sur un bâtiment ou un éclat sur une victime ou encore une trace glissée (ou abrasion) (Ryland & Suzuki, 2012). Des séquences analytiques ont été définies sur la base des principes cités précédemment, comme l'illustre la Figure 3.

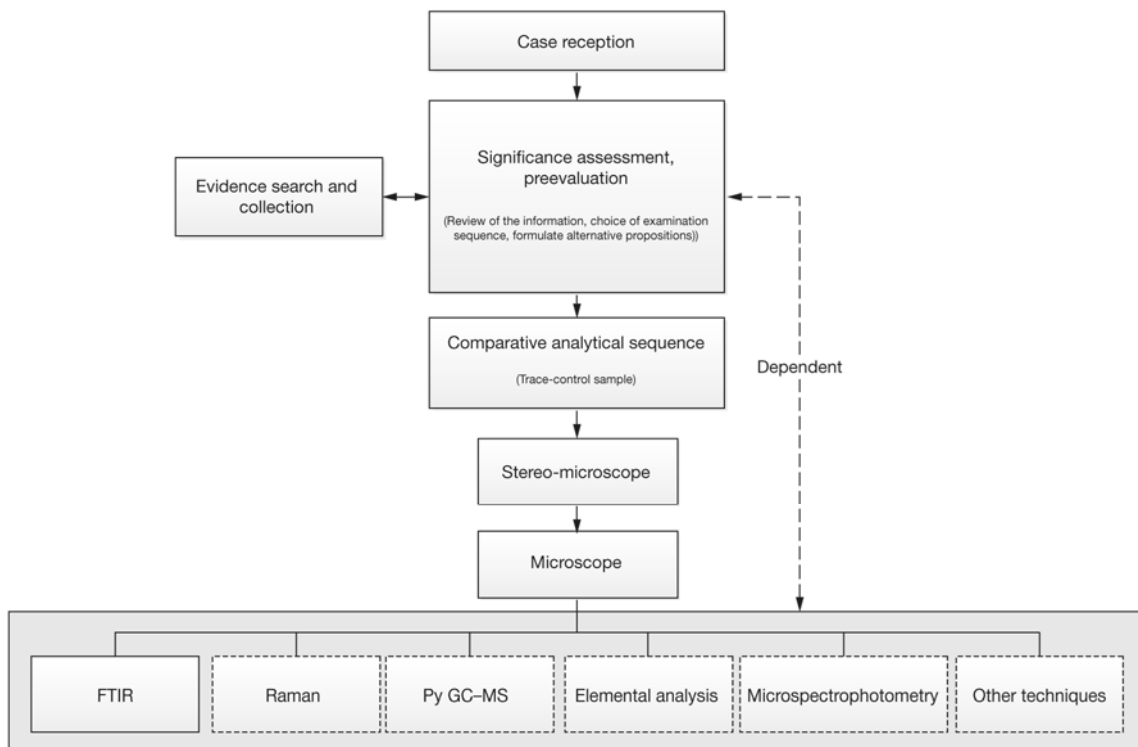


Figure 3 : Séquence analytique de peinture dans une démarche comparative (Muehlethaler et al., 2013a)

1.5 MACRO/MICROSCOPIE

Après avoir décrit l'échantillon à l'œil nu et à la loupe, la peinture est observée à l'aide de macroscopes (ou stéréo-microscopes) et microscopes. Toutes les faces de l'échantillon sont décrites, de par leurs dimensions, leurs couleurs, textures, particularités, etc. L'observation de la séquence de couches de peinture d'un système automobile peut se faire directement sur la tranche d'un échantillon ou après une coupe transversale à l'aide d'une fine lame (scalpel) (Ryland & Suzuki, 2012). L'inconvénient de cette méthode est qu'elle ne permet pas toujours l'observation de très fines couches de peinture et une bonne description des interfaces entre les couches. Afin de remédier à cette problématique, il est possible de préparer des coupes transversales microtomiques (entre 3 μ m et 5 μ m d'épaisseur) en incluant l'éclat de peinture dans une résine avant de le couper à l'aide d'un microtome à l'épaisseur voulue. Cette technique comporte l'avantage de permettre une observation à la fois en lumière réfléchie qu'en lumière transmise. Ceci permet de mieux observer, par ces deux illuminations différentes, l'aspect, les particules et les couleurs présentes dans un système de peinture automobile (Stoecklein, 2001) (Allen, 1992).

1.5.1 STÉRÉO-MICROSCOPES (MACROSCOPES)

Il s'agit de deux tubes optiques montés en parallèle, permettant une vision stéréoscopique de l'objet observé. Possédant de faibles grossissements (par rapport aux microscopes) et de longues distances de travail (distance entre l'objectif et l'objet), ils permettent l'observation préliminaire et la manipulation des pièces de question avec précision (Wheeler & Wilson, 2011). Il faut noter que comme l'image projetée de chaque côté du microscope n'est pas perpendiculaire au plan de l'objet, les bords d'un échantillon plat peuvent se trouver hors focalisation lorsque la mise au point est faite sur le centre de l'objet (Hopen & Davis, 2009).

1.5.2 MICROSCOPES

Avec de plus forts grossissements, pouvant aller jusqu'à 1'000 fois (grossissement total), et une meilleure résolution, les microscopes permettent de visualiser et caractériser plus finement les différentes couches d'un système de peinture, telle la mise en évidence des pigments le composant (couleur, taille, forme, cristallinité) (Hamer, 1982). La microscopie comporte un certain nombre de techniques d'illumination et d'observation différentes, permettant de mettre en exergue les propriétés de l'échantillon à analyser. Les principales techniques sont décrites ci-dessous :

- Transmission : le trajet lumineux passe à travers l'échantillon (Figure 4), avant d'atteindre l'observateur. Il faut donc que l'échantillon permette à la lumière de le traverser afin de permettre son observation (Houck, 2013). Pour ce faire, la peinture doit se trouver sous la forme d'une coupe (souvent faite à l'aide d'un microtome) suffisamment fine pour permettre une certaine transparence à la lumière. Cet éclairage peut se faire autant en fond clair qu'en fond noir (utilisation d'un stop central, afin de ne récolter que le rayonnement indirect). La transmission en fond clair possède l'avantage de pouvoir observer les dimensions et les structures internes des différentes couches ainsi que leur densité, voire la taille et la forme de certains pigments composant la peinture (Allen, 1992). L'éclairage en fond noir, permet lui un meilleur contraste et une détermination des couleurs présentes.

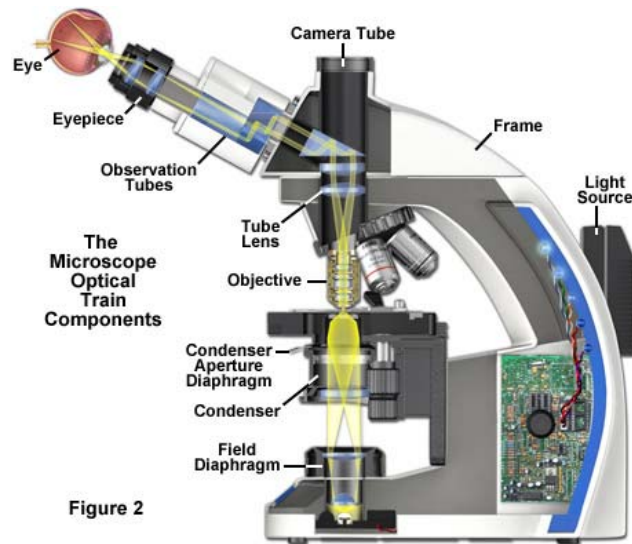


Figure 4 : Chemin lumineux à travers un microscope à éclairage en transmission (Rottenfusser et al., 2014)

- Réflexion : le rayonnement réfléchi à la surface de l'échantillon est observé et peut être appliquée à tout objet opaque (non transparent à la lumière). Cette illumination directe, permet l'observation d'un objet sans préparation microscopique particulière, pour l'observation des faces externes d'un fragment de peinture par exemple. Les techniques d'éclairage en fond clair et fond noir sont également applicables. Citons également la technique de microscopie à contraste interférentiel différentiel (DIC, Figure 5) qui permet de visualiser des changements de niveaux (reliefs) à la surface d'un objet, mettant ainsi en évidence l'aspect de surface de l'échantillon. Cette technique peut ainsi mettre en exergue des stries à la surface d'échantillons de peintures, qui peuvent être utiles à la preuve par assemblage lorsqu'elle est envisagée. Il s'agira de faire correspondre deux fragments de peinture, à la façon d'un puzzle, sur la base de la correspondance et de la continuité des stries de surface ainsi que les bords des deux objets (Buzzini & Stoecklein, 2005).

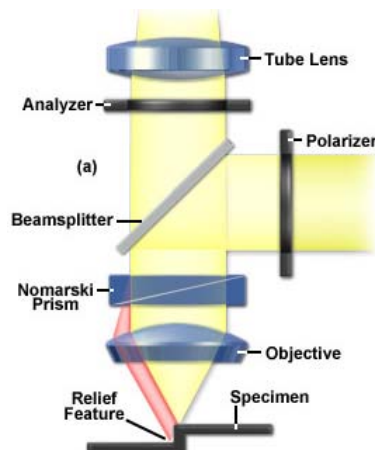


Figure 5 : Configuration optique d'un contraste interférentiel différentiel en lumière réfléchie (Rottenfusser et al., 2014)

- Double polarisation : cette technique, applicable autant en transmission qu'en réflexion, permet de visualiser des couleurs d'interférences en présence de matériaux biréfringents. Pour ce faire, deux filtres polarisant sont insérés d'une part entre la source lumineuse et l'échantillon, et d'autre part entre l'objectif et l'observateur (Houck, 2013).
Les pigments organiques, inorganiques et les matières de charge peuvent présenter ainsi des couleurs de polarisation caractéristiques (Hamer, 1982). Cet éclairage met particulièrement en évidence les particules à effet de la couche de couleur des systèmes de peintures automobiles. Cela permet de décrire leurs caractéristiques telles leur forme, taille, orientation, densité et couleur de polarisation.
- Fluorescence : finalement, un éclairage à certaines longueurs d'onde en réflexion permet de mettre en évidence des couleurs de fluorescence caractéristiques de certains composés d'un système de peinture (Hopen & Davis, 2009). Pour cela, un filtre d'excitation ainsi qu'un filtre d'observation sont placés dans le trajet optique, selon le schéma de la Figure 6.

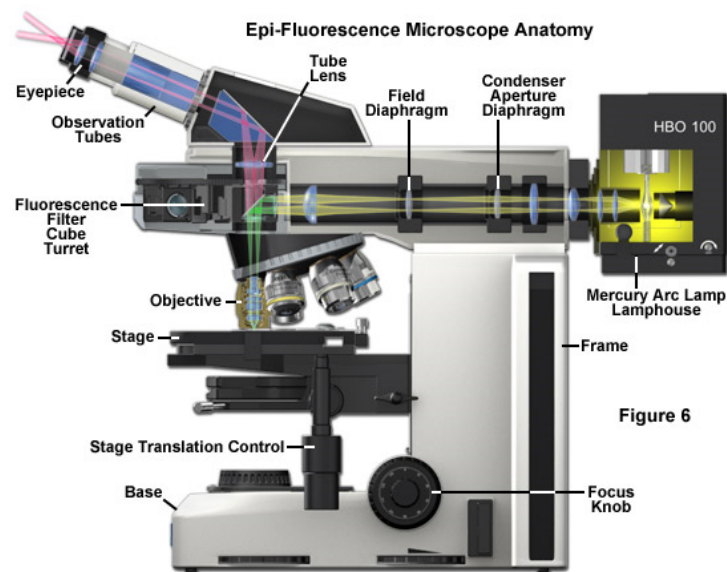


Figure 6

Figure 6 : Trajet optique en microscopie de fluorescence (Rottenfusser et al., 2014)

1.6 OBSERVATION ET MESURE DE LA COULEUR

Une mise en peinture remplissant à la fois un rôle de protection et d'esthétique, les couleurs la composant lui sont caractéristiques. Une observation à l'œil nu permet déjà de se rendre compte de la multitude de palettes de couleurs présentes dans l'industrie automobile. Il est alors primordial, dans une approche générale de l'analyse d'une peinture, de caractériser la couleur observée. Afin de codifier l'observation, il existe des systèmes de classification des couleurs en fonctions de certains paramètres. Ces systèmes se basent sur la vision humaine, afin de décrire de manière objective les différentes couleurs et teintes observées par l'opérateur (Stoecklein, 2001).

L'œil humain (Figure 7) est un système optique composé d'un diaphragme (iris), une lentille capable d'adapter la distance focale (le cristallin) et d'un détecteur sensible à une gamme de longueur d'onde d'environ 380 à 780nm (la rétine). La rétine comporte ainsi des centaines de millions de cellules nerveuses étant réceptives à la lumière. Ces cellules se distinguent entre bâtonnets et cônes. Les premiers, répartis sur toute la surface de la rétine, sont sensibles aux changements de luminosité, de mouvements et de formes. Il ne sont pas sensibles aux couleurs, ce qui les rend responsables de la vision en noir et blanc et de la vision scotopique (ou vision de nuit) (Malacara, 2011). Une petite partie de la rétine, appelée fovéa, est fortement concentrée en millions de cônes, permettant la vision des couleurs dans le domaine visible et une meilleure résolution que les bâtonnets. Il existe trois types de cônes sensibles à différentes régions du spectre visible : grandes (L-cones), moyennes (M-cones) et petites (S-cones) longueurs d'ondes, correspondant respectivement au rouge, vert et bleu.

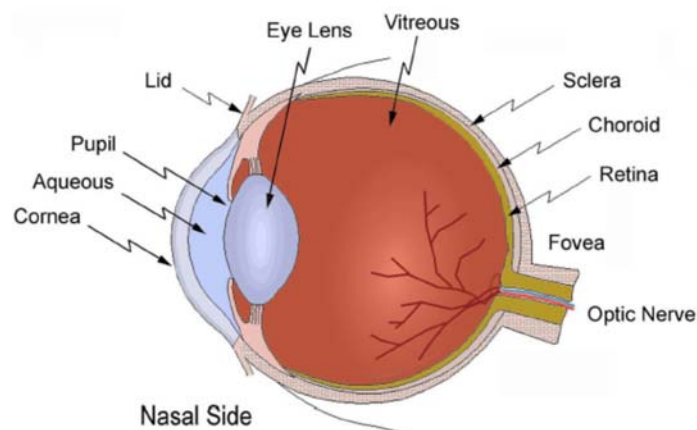


Figure 7 : schéma d'un œil humain (Malacara, 2011)

Ces trois types de cônes ont des sensibilités différentes aux longueurs d'onde de la lumière dues à la présence de pigments différents, caractérisés par des spectres d'absorption décrits dans la Figure 8.

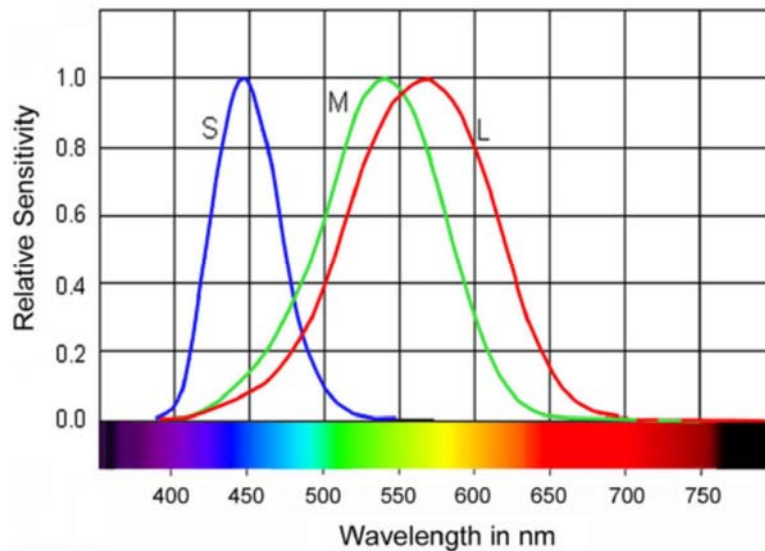


Figure 8 : spectres de sensibilité relative pour les trois types de cônes; les intensités sont normalisées (Malacara, 2011)

Sur la base de ces considérations physiologiques, la Commission Internationale de l'Éclairage (CIE) a déterminé une réponse relative d'un observateur standard pour chaque longueur d'onde du spectre visible (Figure 9), et décrit en trois paramètres correspondant aux trois stimuli de l'œil humain (\bar{x} , \bar{y} , \bar{z}). En plus de cet observateur standard, la CIE a également défini des éclairages standards afin de décrire une couleur dans un système de coordonnées standardisées (lampe à incandescence avec une température de couleur de 2864K, lumière naturelle moyenne à 6500K, etc.). Finalement, l'angle d'observation pouvant également influencer la vision de la couleur d'un objet, la CIE a ainsi défini des géométries d'éclairage et d'observation standards pour la mesure de la couleur (illumination à 45° et observation à 0°, illumination diffuse et 0° à l'observation) (Stoecklein, 2001). C'est ainsi que la couleur d'une peinture en microscopie sera décrite en fond noir, afin de reproduire une illumination standard à 45°. Une couleur peut ainsi être décrite de manière standard dans un système de coordonnées. Au-delà du système de tristimulus décrit précédemment, il en existe d'autres, tel le système de coordonnées de chromaticité et le système CIELAB. Ce dernier correspond à un nouvel espace de coordonnées décrit par les paramètres L^* , a^* et b^* , qui décrivent la luminosité, l'axe rouge-vert et l'axe jaune-bleu respectivement. De plus, la teinte et la chromaticité sont également décrites par ce modèle, ce qui fait de ce dernier la référence utilisée de nos jours dans l'industrie automobile, afin de décrire une couleur et ainsi vérifier la bonne stabilité de la couleur désirée.

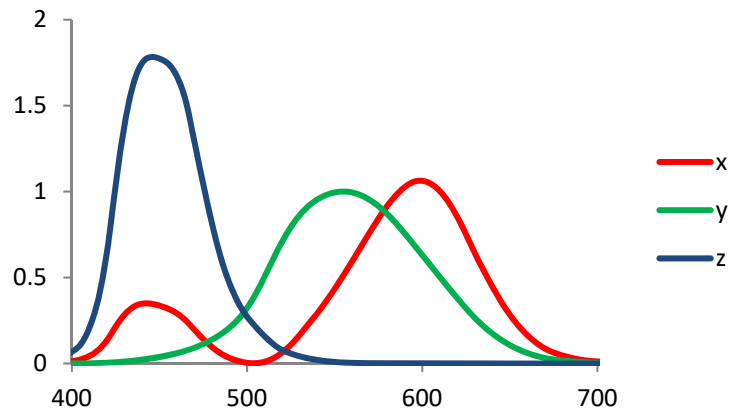


Figure 9 : CIE Observateur Standard 1931(Smith & Guild, 1931)

Si la taille de l'échantillon le permet, il est possible de décrire sa couleur par comparaison avec des tables de couleurs codifiées par la teinte, la clarté, la chromaticité. Citons les tables de Munsell (Munsell, 1919), qui présentent une large palette de couleurs, classées en fonction de leur teinte (H), de leur clarté (V, entre 0 pour le noir et 10 pour le blanc) et de leur chromaticité (C). L'échantillon y est alors comparé afin d'en déduire une codification décrivant sa couleur, sous un éclairage standardisé représentant la lumière du jour (ASTM E12 Committee, 2013).

Des tables spécifiques à l'industrie automobile existent également, permettant ainsi de comparer la couleur de l'éclat de peinture (pour autant que sa taille soit suffisante) avec les palettes correspondant aux couleurs de la production automobile, en fonction des marques et modèles de véhicules. Parmi celles-ci, il est possible de citer les tables Akzo Colormap (Akzo Nobel Automotive & Aerospace Coatings) et Nexa Autocolor Colour Box (PPG Coatings).

1.6.1 MICROSPÉCTROPHOTOMÉTRIE (MSP) (RYLAND & SUZUKI, 2012)

La couleur d'un objet est défini par le produit du spectre de l'illuminant, du spectre d'absorbance de l'objet et de la détection de la couleur correspondant à l'œil humain (dans un système CIE) (Streitberger & Dössel, 2008). Le spectre d'absorbance (ou de transmittance) de l'objet est obtenu à l'aide d'un spectrophotomètre, qui mesure l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Les spectrophotomètres d'absorption sont souvent utilisés en chimie afin de déterminer la concentration d'une solution, selon la loi de Beer-Lambert (Ryland & Suzuki, 2012). Or, les échantillons de peintures automobiles se trouvent sous forme solide et il n'est pas possible de solubiliser la résine sans altérer les autres constituants du système de peinture. De plus, un spectrophotomètre classique ne serait pas en mesure d'acquérir des spectres sur de si petites surfaces, telles les couches constituant un système de peinture automobile. C'est pourquoi un MicroSpectroPhotomètre (MSP) est utilisé. Il s'agit d'un couplage entre un microscope et un spectrophotomètre, qui permet une mesure du spectre d'absorbance d'un échantillon, autant en réflexion (dans le domaine visible) qu'en transmission (pour les échantillons fins, UV-Vis) et cela sur des surfaces microscopiques. Cela permet ainsi d'éviter la subjectivité de la comparaison visuelle de la couleur, et de palier des phénomènes de métamérisme de certaines peintures (couleurs possédant des spectres différents mais que l'œil humain ne peut différencier) (Malacara, 2011), voire de différencier des couleurs achromatiques (noir, gris, blanc) (Kopchick & Bommarito, 2006). L'analyse de la couche de vernis, bien que transparente, peut se révéler également utile en mettant en exergue les composés absorbant les UV de cette couche (ASTM E30 Committee, 2011).

1.7 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE À TRANSFORMÉE DE FOURIER

A la suite des examens optiques, des analyses dites avancées peuvent être pratiquées sur un échantillon de peinture. Parmi celles-ci, la spectroscopie, et plus particulièrement la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est largement appliquée dans le domaine des peintures en science forensique (Bell et al., 2005b, 2005c; Buzzini et al., 2006; Massonnet & Stoecklein, 1999a; Suzuki, 2014; Zięba-Palus et al., 2011).

La spectroscopie peut être définie comme l'étude de l'interaction de la lumière (ou onde électromagnétique) avec la matière (Smith, 2011). La FTIR est donc d'autant plus appréciée qu'il ne s'agit pas d'une technique destructive à proprement parler, puisqu'elle ne fait qu'étudier des interactions entre un objet et un rayonnement infrarouge. Néanmoins, il faut préciser que la préparation de l'échantillon peut être semi-destructive, suivant la technique spectroscopique employée.

La lumière pouvant à la fois se comporter comme corpuscule (quanta d'énergie appelé photon), que comme une onde électromagnétique (champ électrique et champ magnétique oscillants), elle peut interagir de plusieurs manières avec la matière : (Poilblanc & Crasnier, 2006)

- 1) Aspect corpusculaire : le photon incident peut entrer en collision avec les atomes des molécules composant la matière. Cette collision peut être élastique, ce qui veut dire que le photon incident et le photon émis possèdent tous deux la même énergie. Un exemple de ce type de collision est le phénomène de diffusion de Rayleigh.

La collision peut également être inélastique, avec un transfert complet de l'énergie du photon incident à la matière. Ce type de collision se retrouve dans les spectroscopies d'absorption, telle la FTIR.

Finalement, la collision peut être inélastique, avec un transfert partiel de l'énergie du photon à la matière. Le photon émis possède une énergie différente du photon incident, phénomène rencontré lors de la diffusion de Raman (décrite plus loin).

- 2) Aspect ondulatoire : d'une part, le champ électrique oscillant de la radiation lumineuse peut interagir avec les charges électriques de la matière, et va donc agir sur les moments dipolaires oscillants électriques. Cela produit des transitions dipolaires, qui sont rencontrées en spectroscopie FTIR.

D'autre part, le champ magnétique oscillant de la radiation va agir sur les moments magnétiques de la matière, produisant ainsi des transitions dipolaires magnétiques, rencontrées en spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) par exemple.

L'énergie d'une molécule (son énergie interne) peut être définie comme la somme de l'énergie quantifiée et de l'énergie de translation, cette dernière se référant par exemple à l'énergie thermique de la molécule. Les interactions définies plus haut vont induire des changements d'énergie quantifiée.

Ces modifications d'énergie peuvent intervenir par :

- 1) Absorption : la molécule se trouve dans son état fondamental et passe dans un état excité (de plus grande énergie) par l'absorption de l'énergie d'un photon.
- 2) Emission spontanée : la molécule, dans un état excité, émet spontanément un photon en effectuant une transition vers son état fondamental.
- 3) Emission induite : la molécule dans un état excité émet, sous l'impulsion d'une radiation électromagnétique, un photon en revenant à son état fondamental. Il s'agit du principe utilisé dans la production de lumière LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation).

L'énergie quantifiée peut se décomposer en énergie électronique, énergie vibrationnelle et énergie rotationnelle. Les énergies nécessaires afin de produire des transitions de ces trois types sont d'ordres de grandeurs différents. En effet, une transition électronique demandera plus d'énergie qu'une transition vibrationnelle. Et de faibles énergies seront nécessaires aux transitions rotationnelles.

La spectroscopie FTIR a pour but de déterminer les caractéristiques des transitions vibrationnelles en mesurant les quanta d'énergie (photons) absorbés par la molécule analysée. Les liaisons d'une molécule peuvent en effet vibrer de différentes manières, en fonction de leur symétrie et de l'énergie absorbée : élongation (stretching), déformation de pliage (bending), balancement dans le plan (rocking), balancement hors du plan (wagging), cisaillement (scissoring) ou torsion (twisting). Ces différents modes de vibration, propres aux liaisons de la molécule analysée, vont produire des transitions d'énergies vibrationnelles différentes, produisant in fine des pics d'absorptions caractéristiques.

Un spectre FTIR présente ainsi l'absorbance en fonction de la fréquence de la radiation infrarouge (en nombre d'onde). Cette absorbance correspond au rapport de l'intensité du rayonnement incident sur l'intensité détectée après absorption par l'échantillon. Un spectre infrarouge peut également être représenté en transmittance, ce qui correspond au pourcentage de lumière transmise. Cette représentation est utilisée à des fins d'analyses qualitatives uniquement (positions des pics), car la transmittance n'est pas linéairement proportionnelle à la concentration, contrairement à l'absorbance, selon la loi de Beer-Lambert (Smith, 2011). L'absorbance sera donc préférée, car elle permet ainsi des analyses/comparaisons quantitatives et/ou semi-quantitatives.

La vibration est détectée en FTIR par le changement de moment dipolaire de la liaison moléculaire analysée. Une liaison ne pourra donc pas être active en infrarouge s'il n'y a pas de variation du moment dipolaire et si l'énergie de la radiation infrarouge ne correspond pas à une transition vibrationnelle (Nafie, 2001). Ce type de spectroscopie comporte des similarités avec la spectroscopie Raman et lui est complémentaire. En effet, la règle dite de l'exclusion permet de définir si une molécule sera active en infrarouge ou en Raman. Les molécules qui ont un centre d'inversion (élément de symétrie) seront ainsi actives en spectroscopie infrarouge, mais inactives en Raman (Poilblanc & Crasnier, 2006). La combinaison des deux spectroscopies permet donc de couvrir une large gamme de liaisons et ainsi de molécules.

La FTIR est une technique de choix dans l'industrie de la mise en peinture automobile, car elle permet d'identifier une large gamme des molécules les composant, et tout particulièrement s'agissant des polymères (Adamsons, 2000; Kendall, 2005).

L'analyse d'un échantillon peut se faire autant en transmission qu'en réflexion. La mesure en transmission de peinture réclame une préparation de l'échantillon (coupe microtomique par exemple), afin de s'assurer une épaisseur minimale de l'objet, pour ne pas saturer le signal et permettre sa transparence au rayonnement (Smith, 2011).

L'échantillon est placé sur une pastille de KBr ou de diamant (voire NaCl, transparent au rayonnement infrarouge) et monté généralement sur un microscope couplé au spectromètre IR (microspectroscopie IR), ce qui permet de pouvoir analyser de petits échantillons, ainsi que de d'analyser les différentes couches d'un système de peinture (Kendall, 2005). Il est également possible d'utiliser une cellule de diamants, qui va compresser l'échantillon afin de minimiser son épaisseur et permettre ainsi la transmission du rayonnement (Smith, 2011).

La mesure en réflexion peut s'effectuer à l'aide du principe de réflexion spéculaire interne, appelé également réflexion totale atténuée (ATR), qui peut s'effectuer en microspectroscopie IR. Cela consiste à effectuer un contact entre l'échantillon et un matériau à fort indice de réfraction (généralement du Germanium), afin de créer une réflexion totale à la surface de l'objet, ce qui va émettre des ondes évanescentes en surface et le rayonnement IR sera ainsi en partie absorbé par l'échantillon à analyser (Poilblanc & Crasnier, 2006).

1.8 AUTRES TECHNIQUES AVANCÉES

Les techniques spectroscopiques restent majoritairement utilisées dans l'analyse de peintures automobiles en sciences forensique, mais il est possible de compléter la caractérisation d'un échantillon à l'aide d'analyses élémentaires telles la fluorescence à rayons X (XRF) (Govaert & Bernard, 2004; Zięba-Palus & Borusiewicz, 2006) ou la microscopie électronique avec analyse élémentaire (SEM/EDX) (Zadora & Brożek-Mucha, 2003), pour la détection de composés inorganiques. La pyrolyse-chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse (Py-GC/MS) peut également être citée comme technique complémentaire pour l'analyse de composés organiques (Challinor, 2001; Kochanowski & Morgan, 2000).

2 LA SPECTROSCOPIE RAMAN

La spectroscopie a été définie précédemment comme l'étude de l'interaction lumière-matière. A l'échelle macroscopique, cela fait référence à l'optique géométrique. Les lois gouvernant cette dernière font référence aux différentes interactions observables :

- Réflexion (2^e loi de Snell-Descartes)
- Réfraction (3^e loi de Snell-Descartes)

Ces lois permettent de décrire un trajet lumineux à l'aide de la géométrie, en fonction des milieux traversés. Lorsque l'échelle des objets considérés est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de la lumière considérée, ou inférieure à celle-ci, l'optique géométrique ne suffit plus à décrire les phénomènes d'interaction lumière-matière. Il faut dès lors faire appel à l'optique ondulatoire ainsi qu'à la physique quantique des particules, permettant de prendre en compte les aspects ondulatoire et corpusculaire de la lumière. Il est dès lors possible de décrire, pour en citer quelques-uns, les phénomènes de diffraction, d'interférences et de diffusion de la lumière.

La diffusion élastique de la lumière à travers un milieu peut être décrite à l'aide de la théorie de la diffusion de Rayleigh d'une onde (en l'occurrence électromagnétique). Ce modèle permet de décrire l'interaction élastique entre le champ électrique oscillant du rayonnement incident, avec les particules diffusantes, pour autant qu'elles soient bien plus petites que la longueur d'onde de la lumière considérée (rayon de la particule $< 0.03\lambda$). Le champ électrique incident va induire un dipôle électrique (déplacement des charges du nuage électronique de la particule considérée), qui va produire un rayonnement diffusé dans toutes les directions, possédant la même énergie, et donc même longueur d'onde (par la loi de Planck), que le rayonnement incident.

Cette diffusion est proportionnelle à la puissance 4 de la fréquence de l'onde incidente et donc inversement proportionnelle à la puissance 4 de la longueur d'onde de la lumière incidente. Ce qui explique pourquoi le bleu (400nm) est plus diffusé que le rouge (700nm) du spectre de la lumière naturelle. Ce modèle donne ainsi une explication à la couleur bleue du ciel.

Un autre phénomène naturel a inspiré les scientifiques concernant les interactions lumière-matière : le couleur bleu des océans. En effet, c'est lors d'un voyage en bateau en 1921, que cette question a inspiré Sir Chandrasekhara Venkata Raman, qui chercha alors à expliquer ce phénomène en étudiant de plus près la diffusion de la lumière dans les fluides (Raman, 1930). Il en résultera qu'il s'agit en effet d'une diffusion de la lumière par les molécules d'eau, mais aussi l'absorption du rayonnement infrarouge ainsi qu'une infime composante provenant de la réflexion de la couleur bleu du ciel à la surface de l'eau. La théorie de Rayleigh prend en compte l'aspect ondulatoire (électromagnétique) de la lumière afin d'expliquer la diffusion, mais omet la nature corpusculaire du rayonnement. Les études de Raman et Krishnan (Krishnan, 1928; Raman & Krishnan, 1928a, 1928b, 1928c) de la diffusion ont permis de mettre en évidence un deuxième type de radiation (différent de la diffusion de Rayleigh), ayant une intensité bien plus faible que la diffusion classique, et comportant une longueur d'onde différente de celle du rayonnement incident.

Afin de comprendre ce phénomène, il est possible de l'aborder comme étant l'analogie optique de l'effet Compton (Raman, 1930).

Pour ce faire, il faut tout d'abord introduire l'effet photoélectrique, décrit par Einstein (Arons & Peppard, 1965; Einstein, 1905). Les électrons à la surface d'un métal (électrons libres) peuvent être « éjectés » avec une énergie correspondant au travail nécessaire (W), caractéristique de la substance considérée. Il s'agit d'appliquer un champ électrique (provenant de l'onde électromagnétique) capable d'éjecter les électrons de surface. Il a ainsi été démontré que peu importe la force du champ (intensité), aucun électron n'était enlevé du métal. Par contre, en augmentant la fréquence de la lumière incidente (et donc en diminuant la longueur d'onde), il y a une valeur limite au-delà de laquelle les électrons sont émis. Ce phénomène ne peut en effet pas être expliqué par la théorie classique ondulatoire de la lumière (un faible champ électrique mais à haute fréquence pouvant éjecter des électrons, contrairement à un fort champ électrique à basse fréquence). Il faut pour cela utiliser la notion de quanta d'énergie (photons) propagés par la lumière : l'augmentation de l'intensité du rayonnement électromagnétique produit ainsi une augmentation du nombre de photons, mais chacun n'ayant pas suffisamment d'énergie pour éjecter un électron. Alors qu'avec des photons ayant une plus grande énergie, il devient possible d'émettre des électrons.

Lors de la collision entre un photon de haute énergie (rayon-X ou γ) et un électron, décrit précédemment, le photon peut être réémis (diffusé) avec une longueur d'onde différente du rayonnement incident, dépendant de l'angle de la lumière incidente. Le photon est diffusé avec une énergie plus faible et donc une longueur d'onde plus grande : il s'agit de l'effet Compton.

$$\delta\lambda = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos\theta)$$

Où $\delta\lambda$ est la différence de longueur d'onde, h est la constante de Planck ($6.626 \cdot 10^{-34} m^2 kg s^{-1}$), m_e la masse d'un électron au repos, c la vitesse de la lumière dans le vide ($2.997 \cdot 10^8 m s^{-1}$) et θ l'angle entre le photon incident et le photon diffusé.

De manière analogue, Raman et Krishnan ont montré que cette différence de longueur d'onde accompagnait la diffusion classique (Rayleigh) d'un rayonnement ordinaire (Raman & Krishnan, 1928a).

2.1 EFFET RAMAN

La diffusion inélastique de la lumière (ou Raman) peut être décrite selon son aspect ondulatoire et corpusculaire.

Aspect ondulatoire :

Le champ électrique (\vec{E}) du rayonnement électromagnétique, avec une fréquence ν_0 (pour une lumière monochromatique), va induire un moment dipolaire oscillant à la fréquence ν_0 au nuage électronique de la molécule considérée. La composante magnétique peut être négligée dans ce cadre, la vitesse de la lumière étant bien plus grande que la vitesse de l'électron. Cela peut être décrit par (McCreery, 2000a; Poilblanc & Crasnier, 2006):

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}$$

Où \vec{P} est le moment dipolaire induit et α la polarisabilité de la liaison.

Si l'on définit le champ électrique oscillant comme suit :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \Rightarrow \vec{P} = \alpha \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

Et que le tenseur de polarisabilité peut être défini comme :

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha' \cos(2\pi\nu_R t)$$

Où α_0 correspond à l'amplitude de la polarisabilité au repos, α' à l'amplitude variant au cours du temps (t) et ν_R à la fréquence de vibration de la liaison. L'expression du moment dipolaire induit devient donc :

$$\vec{P} = \vec{E}_0 (\alpha_0 + \alpha' \cos(2\pi\nu_R t)) \cos(2\pi\nu_0 t) =$$

$$\vec{E}_0 \left[\underbrace{\alpha_0 \cos(2\pi\nu_0 t)}_{\text{①}} + \underbrace{\frac{1}{2} \alpha' \cos(2\pi(\nu_0 + \nu_R)t)}_{\text{②}} + \underbrace{\frac{1}{2} \alpha' \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_R)t)}_{\text{③}} \right]$$

- Le premier terme correspond à la diffusion de Rayleigh, avec une fréquence d'oscillation induite égale à la fréquence du rayonnement incident (ν_0).
- Le second terme correspond à une diffusion Raman, avec une fréquence d'oscillation plus élevée que le rayonnement incident (énergie plus grande, longueur d'onde plus faible) : diffusion anti-Stokes ($\nu_0 + \nu_R$).
- Le 3^e terme correspond à une diffusion Raman, avec une fréquence d'oscillation plus faible que le rayonnement incident (énergie plus faible, longueur d'onde plus grande) : diffusion Stokes ($\nu_0 - \nu_R$).

Dans l'expression précédente, un seul mode de vibration est décrit par mesure de simplification. Il faut noter que la polarisabilité d'une molécule est modulée par ses modes normaux de vibration (Q_j) (McCreery, 2000a). L'expression complète du moment dipolaire induit est donc défini par :

$$\vec{P} = \vec{E}_0 \left[\alpha_0 \cos(\omega_0 t) + Q_j^0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_j} \right) \frac{1}{2} (\alpha' \cos(2\pi(\nu_0 + \nu_j)t) + \alpha' \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_j)t)) \right]$$

Où $\omega_0 = 2\pi\nu_0$ correspond à la pulsation de l'onde incidente et ν_j à la fréquence du j^{e} mode normal de vibration.

Cette dernière expression permet de tirer les propriétés suivantes de l'effet Raman (McCreery, 2000a) :

- Les intensités de diffusion classique et Raman sont linéaires avec l'intensité de la lumière incidente (\vec{E}_0).
- Les rayonnements de la diffusion Raman (Stokes et anti-Stokes) ne sont possibles que si la variation de la polarisabilité en fonction du mode normal est non nulle ($\frac{\partial\alpha}{\partial Q_j} \neq 0$).
- Les fréquences du rayonnement diffusé inélastiquement peuvent être supérieures (anti-Stokes) ou inférieures (Stokes) à la fréquence incidente. Le rapport des intensités de ces deux types de diffusion Raman est relié à la température, par la distribution de Boltzmann, car ce rapport est fonction de la proportion de molécules à l'état excité (induisant un rayonnement anti-Stokes): $\frac{I_{AS}}{I_S} = \frac{(\nu_0 + \nu_j)^4}{(\nu_0 - \nu_j)^4} e^{-\frac{h\nu_j}{kT}}$. Où k est la constante de Boltzmann ($1.3806 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$) et T est la température absolue. L'intensité des fréquences anti-Stokes seront donc toujours plus faibles que les fréquences Stokes correspondantes, ce d'autant plus que la température est faible et/ou que les fréquences sont élevées (Poilblanc & Crasnier, 2006).
- L'intensité Raman en fonction du mode normal et de la fréquence de l'onde incidente peut être définie comme : $I_{Raman} = \mu(\bar{\nu}_0 \pm \bar{\nu}_j)^4 \alpha_j^2 Q_j^2$, où μ est une constante dépendant de la vitesse de la lumière et où les fréquences incidentes et de vibration sont exprimées en nombre d'onde ($\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \lambda^{-1}$). Le terme $\bar{\nu}_j$ est appelé « Raman shift ».

Aspect corpusculaire :

L'aspect corpusculaire de l'interaction lumière-matière, dans le phénomène de diffusion, prend en compte les électrons des liaisons moléculaires et la lumière sous forme de particules. Par particules, on comprend que toute l'énergie, la quantité de mouvement et la charge (de la particule considérée) sont localisés en un point. La cinétique (position et quantité de mouvement) de ces particules est décrite par des fonctions d'onde (ψ), décrivant le comportement ondulatoire des particules en question, car la position et la quantité de mouvement ne peuvent être connues simultanément, selon le principe d'incertitude d'Heisenberg. S'il on prend l'exemple d'une particule libre dans une dimension et sans potentiel, la fonction d'onde décrivant sa quantité de mouvement en fonction de la position est de la forme suivante :

$$\psi_p(x) = e^{\frac{ipx}{\hbar}}, \text{ où } \hbar = \frac{h}{2\pi}, \text{ p est la quantité de mouvement et x la position de la particule.}$$

Cette fonction comporte la propriété d'être périodique, ce qui veut dire que sur un espace de longueur L , si on prend en compte la fonction d'onde à une distance $x+L$, on retourne à la position de x :

$$\begin{aligned} \psi_p(x) &= \psi_p(x + L) \\ \Leftrightarrow e^{\frac{ipx}{\hbar}} &= e^{\frac{ip(x+L)}{\hbar}} = e^{\frac{ipx}{\hbar}} e^{\frac{ipL}{\hbar}} \Leftrightarrow e^{\frac{ipL}{\hbar}} = 1 \end{aligned}$$

Ce qui revient à dire que les valeurs de p possibles sont définies par :

$$p = \frac{2\pi\hbar n}{L}, \text{ où } n = 0, \pm 1, \pm 2, \text{ etc.}$$

Cela explique la caractéristique quantifiée (par le facteur n dans l'équation précédente) décrivant la quantité de mouvement d'une particule. Il est ainsi de même pour les énergies. En effet, l'équation de Schrödinger indépendante du temps et pour une particule sans potentiel s'écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_E(x)}{dx^2} = E\psi_E(x) \Leftrightarrow E\psi_E(x) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_E(x)}{dx^2} = 0 \Leftrightarrow \frac{2mE}{\hbar^2} \psi_E(x) + \nabla^2 = 0$$

Avec $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$, on obtient une équation de la forme : $k^2\psi_E(x) + \nabla^2 = 0$, qui possède des solutions du type :

$$\psi_E(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx} = A e^{\frac{i\sqrt{2mE}x}{\hbar}} + B e^{-\frac{i\sqrt{2mE}x}{\hbar}} \Rightarrow p = \begin{cases} \sqrt{2mE} \\ -\sqrt{2mE} \end{cases} \Leftrightarrow E = \frac{p^2}{2m} = \frac{4\pi^2\hbar^2}{2mL^2} n^2$$

Où il est possible de remarquer également le caractère quantifié de l'énergie par le facteur n (nombre quantique). Les énergies d'une particule ne sont donc pas continues, mais ont des valeurs quantifiées, correspondant à des niveaux « permis » d'énergie.

De par la relation de Planck, l'énergie est liée à la fréquence suivant : $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \hbar 2\pi\nu = \hbar\omega$. Un photon d'une longueur d'onde donnée (et donc d'une fréquence) possédera une certaine quantité d'énergie correspondante. Les électrons constituant le nuage électronique des liaisons d'une molécule, possèdent une masse et un potentiel qui caractériseront donc les niveaux énergétiques possibles en fonction de nombres dits « quantiques ». Par convention, des lettres sont attribuées à ces nombres en fonction de leur degré énergétique :

- Pour les niveaux d'énergie électronique : n
- Pour les niveaux d'énergie vibrationnel : v
- Pour les niveaux d'énergie rotationnel : j

L'énergie interne d'une molécule, définit précédemment, peut être réduite à la somme suivante :

$$E_{interne} = E_{quantifiée} + E_{translation}$$

Relation qui peut être développée en tenant compte des différentes énergies quantifiées (rotationnelles, vibrationnelles et électroniques) :

$$E_{interne} = (E_{rot} + E_{vib} + E_{él}) + E_{translation}$$

Un niveau d'énergie électronique comprendra ainsi une série de niveaux vibrationnels, qui contiendront chacun une série de niveaux rotationnels. Ceci est illustré dans la Figure 10 pour les énergies de transition électroniques et vibrationnels d'une molécule.

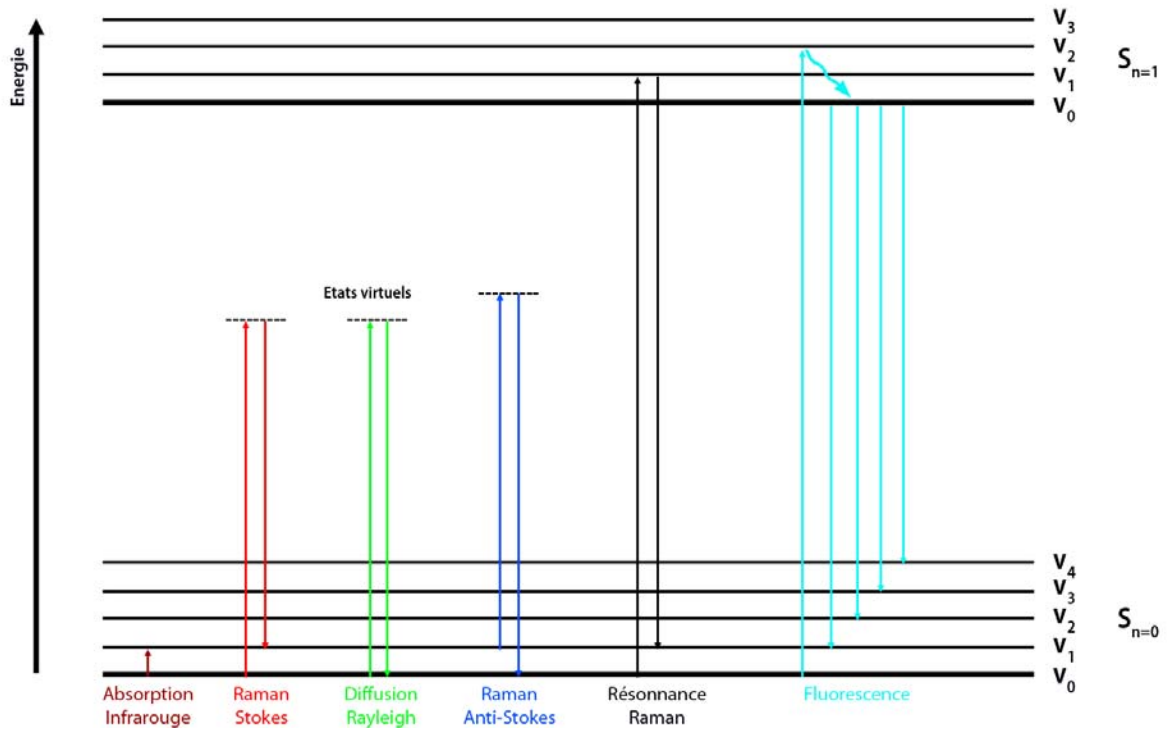


Figure 10 : Diagramme de Jablonski des différents phénomènes d'absorption et d'émission de photons traités dans ce chapitre

La Figure 10, montre différentes transitions énergétiques d'une molécule :

- L'absorption ayant lieu dans le cadre de la spectroscopie infrarouge, correspond à une transition du niveau vibrationnel V_0 de l'état électronique fondamental (S_0) à un état vibrationnel supérieur (V_1) par l'absorption de l'énergie d'un photon possédant l'énergie $E_{incident} = E_{V_1} - E_{V_0} = h(\nu_1 - \nu_0) = h\nu_{incident}$. Seul un photon ayant exactement cette énergie permettra cette transition par absorption. L'absorption infrarouge est un processus à un photon contrairement à la diffusion Raman qui implique deux photons (d'énergie différente) et avec un rayonnement incident de plus grande énergie (Nafie, 2001).
- La diffusion de Rayleigh correspond à une transition de l'état fondamental à l'état fondamental. Elle se produit par la transition de l'état fondamental (V_0, S_0) à un état d'énergie virtuel, correspondant à l'énergie du photon incident ($h\nu_i$). La molécule va repasser à l'état fondamental en diffusant (émission dans toutes les directions) un rayonnement possédant la même énergie que le photon incident : $h\nu_{diffusé} = h\nu_i$.
- La diffusion inélastique Stokes correspond à une transition de l'état fondamental à un état vibrationnel supérieur. Elle se produit lorsque la molécule dans son état fondamental (V_0, S_0) passe par un état énergétique virtuel, correspondant à l'énergie du photon incident, de la même manière que pour la diffusion classique. La différence se produit lors du retour à un état d'énergie plus faible. En effet, la molécule se trouve in fine dans un état d'énergie vibrationnel supérieur (V_1). Cette transition diffuse également un rayonnement dans toutes les directions, mais possédant une énergie plus faible $h\nu_{diffusé} = h\nu_i - h(\nu_1 - \nu_0)$.

- La diffusion Raman anti-Stokes se produit quant à elle lorsque la molécule se trouve déjà dans un état vibrationnel excité (V_1). La transition énergétique se produit ensuite par un intermédiaire énergétique virtuel, avant le retour à un état vibrationnel inférieur (V_0). Cette transition produit donc un rayonnement possédant une énergie plus grande que l'énergie du photon incident : $h\nu_{diffusé} = h\nu_i + h(\nu_1 - \nu_0)$.
- La résonance Raman est un phénomène pouvant se produire lorsque l'énergie du photon incident est suffisante afin de permettre des transitions de niveaux électroniques (et donc d'un ordre de grandeur supérieur aux énergies de transitions vibrationnelles). Le rayonnement diffusé se produira de la même manière que la diffusion Raman classique, non plus en passant par un état virtuel, mais par un état électronique excité avant de retourner à un état vibrationnel excité de l'état électronique fondamental. L'énergie du rayonnement incident étant bien plus importante, l'intensité du rayonnement Raman est également augmentée (de par la relation linéaire entre l'intensité du rayonnement incident et la diffusion, décrite précédemment).
- La fluorescence d'une molécule implique également une énergie du rayonnement incident suffisante afin de permettre un état électronique excité. Ensuite se produisent des transitions non radiatives (indiquées par une flèche ondulée dans la Figure 10), par conversions interne par exemple, afin de passer par l'état fondamental de l'état électronique excité. Finalement, il se produit une série de rayonnements différents (en fonction de l'état vibrationnel final) au retour à l'état électronique fondamental. Cette multitude de photons d'énergies différentes pouvant être produits, cela implique un signal détectable de la forme d'une large bande d'intensités en fonction de l'énergie (ou fréquence) et non sous la forme d'un pic étroit (ou raie), comme le sont les transitions décrites plus haut. Le phénomène de fluorescence intervient pour des énergies incidentes plus grandes que pour les autres transitions décrites précédemment. Il en découle que si le rayonnement incident est d'énergie suffisante, il permettra une potentielle fluorescence, qui interviendra avec une intensité bien plus importante que les intensités de diffusion Raman et va donc masquer le signal de diffusion. Il est possible d'en déduire également, qu'en augmentant la longueur d'onde incidente (et donc en diminuant son énergie), la fluorescence peut être diminuée. Il faut noter néanmoins, que comme l'intensité de diffusion est inversement proportionnelle à la puissance 4 de la longueur d'onde incidente ($I_{Raman} \propto \frac{1}{\lambda^4}$), l'intensité des pics Raman en sera également diminuée.

2.2 COMPLÉMENTARITÉ RAMAN-INFRAROUGE

Les spectroscopies Raman et infrarouge (IR) partagent de nombreuses similitudes. En effet, il suit de ce qui précède que les énergies détectées en IR ($E = h(\nu_1 - \nu_0)$) sont les mêmes que celles détectées en Raman ($E = h\nu_i \pm h(\nu_1 - \nu_0)$), si l'on fait abstraction de la longueur d'onde du rayonnement incident ($h\nu_i$). Ainsi, le décalage Raman (Raman shift= $h(\nu_1 - \nu_0)$) correspond à l'absorption IR d'un rayonnement de même fréquence. Cela implique que ces deux types de spectroscopies possèdent la même échelle d'énergie (ou fréquence) et peuvent être directement comparées (Figure 11), car une même vibration possédera la même fréquence.

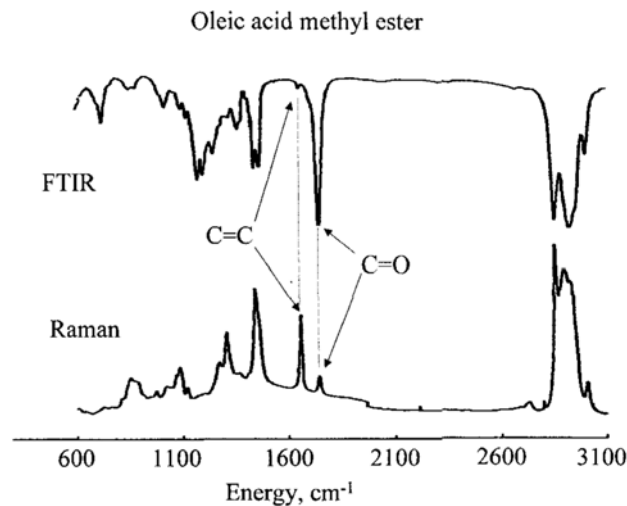


Figure 11 : Spectre infrarouge et Raman d'ester méthylique d'acide oléique. Le spectre FTIR est affiché en transmittance (McCreery, 2000a).

Un spectre Raman sera donc sous la forme d'un graphe de l'intensité en fonction de l'énergie (en cm^{-1}), représentant le Raman shift, qui est ainsi indépendant de la fréquence du rayonnement incident. Ceci permet également la comparaison directe de spectres acquis avec des sources de différentes longueurs d'onde.

Si l'on considère un atome seul, il pourra passer d'un état fondamental énergétique à un état excité par transition électronique. Les énergies vibrationnelles et rotationnelles correspondent aux degrés de liberté supplémentaires que possède une molécule. Les équations de Lagrange permettent de définir le nombre de degré de liberté par $3N-6$ pour des molécules non linéaires ($3N-5$ pour des molécules linéaires), où N est le nombre d'atomes composant la molécule. 3 degrés de liberté correspondent à la position (x, y, z) de chacun des atomes d'une molécule. Une molécule à N atomes possédera donc $3N$ degrés de liberté. 3 degrés de liberté correspondent à la rotation et 3 autres à la translation de la molécule. Il faut donc soustraire ces 6 degrés de liberté afin de décrire les modes normaux de vibrations uniquement ($3N-6$). Le cas particulier d'une molécule linéaire s'explique par le fait que seul 2 degrés de liberté décrivent la rotation et donc seuls 5 degrés de liberté sont soustraits ($3N-5$) (Silverstein et al., 1998). Une molécule d'eau (H_2O) possédera donc 3 vibrations fondamentales, alors qu'une molécule de dioxyde de carbone (CO_2) en aura 4 (la molécule de CO_2 étant linéaire). Une illustration des modes de vibrations d'une molécule d'eau est présentée dans la Figure 12. Chacun de ces modes correspond à une énergie différente et permet de caractériser une molécule par spectroscopie de vibrations (FTIR ou Raman).

Les translations et les rotations font référence aux mouvements de tous les atomes de la molécule (mouvements externes), alors que les modes normaux de vibration correspondent aux mouvements de chaque atome composant la molécule (mouvements internes). Les atomes vibrent à la même fréquence mais dans des directions différentes ou avec des amplitudes différentes.

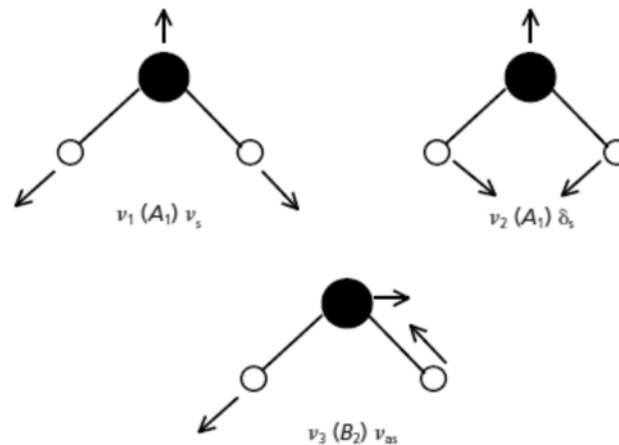


Figure 12 : Modes de vibrations fondamentaux d'une molécule d'eau (Tuschel, 2014a).

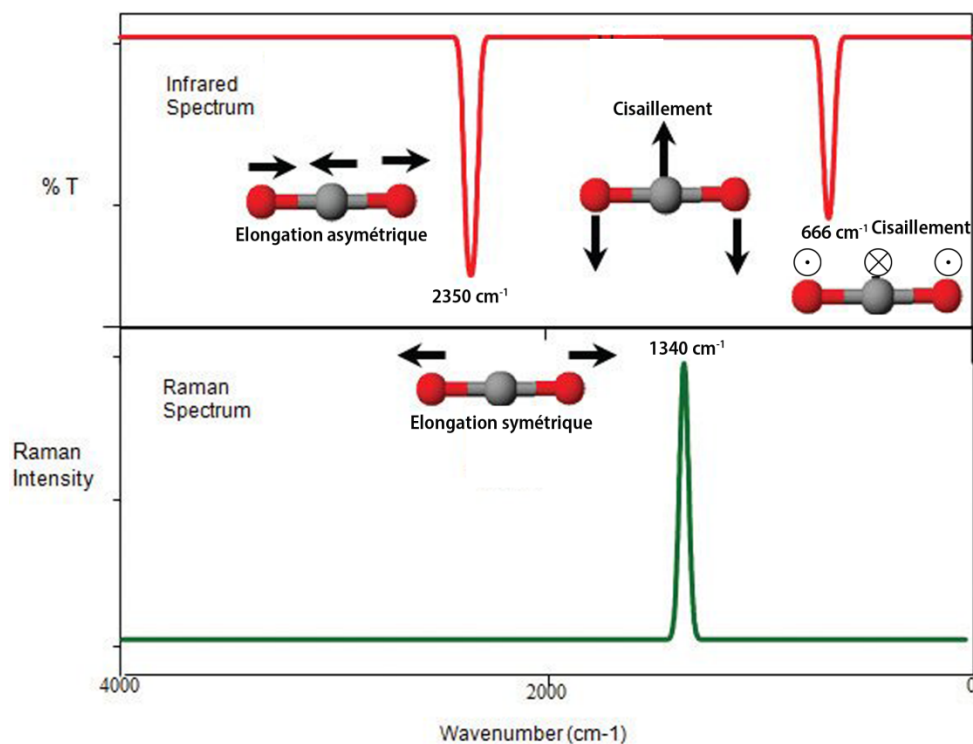


Figure 13 : Modes de vibration fondamentaux d'une molécule de CO_2 avec les spectres théoriques Raman et FTIR correspondant (Donahue et al., 2011).

La Figure 13 montre les quatre modes de vibrations fondamentaux d'une molécule de dioxyde de carbone ainsi que leurs spectres IR et Raman théoriques. Les deux vibrations de déformation angulaire (cisaillement) sont indifférenciables et possèdent la même fréquence (666cm^{-1}). La totalité de ces modes ne sont pas « actifs » en IR, car ils n'impliquent pas tous un changement de moment dipolaire, critère requis pour l'absorption IR.

En effet, l'élongation symétrique (1340cm^{-1}) ne produit pas de changement de moment dipolaire, mais un changement de polarisabilité des liaisons. Ce mode sera ainsi « actif » en Raman et « inactif » en IR. Ceci illustre la règle dite de l'exclusion qui définit qu'une molécule présentant un centre d'inversion a ses modes actifs en IR, inactifs en Raman et inversement (Poilblanc & Crasnier, 2006). Ce qui implique que pour ce type de molécule, un mode de vibration actif en Raman sera inactif en IR, faisant de ces deux techniques des spectroscopies complémentaires. La symétrie des modes de vibrations, comme illustré précédemment, va permettre de définir l'activité d'un mode pour l'une ou l'autre des spectroscopies.

En effet, sur la base des éléments de symétrie que présente une molécule, il est possible de définir le groupe ponctuel de symétrie auquel elle appartient. Ainsi la molécule d'eau possède un axe de rotation et deux plans de symétrie verticaux, comme présenté dans la Figure 14, la classant dans le groupe ponctuel C_{2v} .

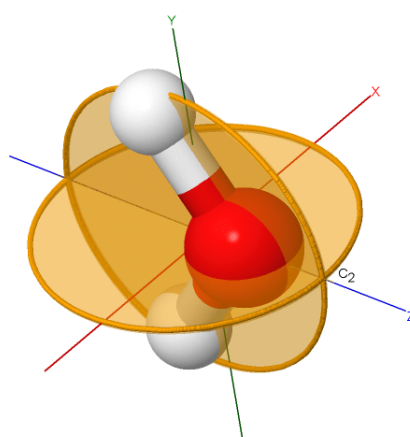


Figure 14 : Eléments de symétrie d'une molécule d'eau. L'axe de rotation, dans le sens de l'axe z, est noté C_2 (un axe C_n correspondant à une rotation d'un angle de $2\pi/n$). Les plans de réflexion sont indiqués en jaune, notés $\sigma_v(xz)$ et $\sigma'_v(yz)$ (Johnston, 2014).

L'interprétation de la table des caractères du groupe ponctuel permet ensuite de déterminer les modes de vibrations permis de la molécule considérée (en fonction des représentations irréductibles ou espèces de symétrie du groupe). La table des caractères du groupe C_{2v} est présentée dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Table des caractères du groupe ponctuel C_{2v} , auquel appartient une molécule d'eau (Smith & Dent, 2004).

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$	FONCTIONS LINÉAIRES, ROTATIONS, ACTIVITÉ IR	FONCTIONS QUADRATIQUES, ACTIVITÉ RAMAN
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

La première ligne du tableau représente le nom du groupe ponctuel ainsi que les éléments de symétrie de ce groupe. La première colonne correspond aux représentations irréductibles (ou espèces de symétrie) du groupe, selon la notation de Mulliken (Cotton, 1990).

L'intérieur de la table correspond aux caractères des représentations irréductibles pour chaque opération de symétrie (effet de l'opération de symétrie sur l'espèce de symétrie considérée, ou encore sur le type de vibration considéré) (Ladd, 1998). Les deux dernières colonnes de la table donnent des informations sur la transformation des éléments d'un vecteur en fonction de l'espèce de symétrie (ou le type de vibration) considéré. Il y est donc représenté comment les fonctions linéaires (x , y , ou z) se transforment et de même pour les fonctions quadratiques de x , y ou z (Jacobs, 2005).

Sur la base du groupe ponctuel de symétrie, il est possible de déterminer une représentation irréductible d'une molécule d'eau en fonction des espèces de symétrie du groupe, selon une base de coordonnées cartésiennes :

$$\Gamma(eau) = 3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2$$

A cette représentation, il faut soustraire les représentations correspondant aux mouvements de translation et de rotation de la molécule :

$$\Gamma_{vib} = \Gamma(eau) - \Gamma_{(T+R)}$$

$$\Gamma_{(T+R)} = (A_1 + B_1 + B_2) + (A_2 + B_1 + B_2) \Rightarrow \Gamma_{vib} = 2A_1 + B_2$$

On retrouve ainsi les trois modes normaux de vibration correspondant aux $3N-6$ degrés de liberté de la molécule. Une molécule d'eau aura donc 2 modes de vibrations totalement symétriques (élongation symétrique et cisaillement) et un mode de vibration antisymétrique (élongation asymétrique), représentés dans la Figure 12.

Sur la base des représentations des modes de vibrations de la molécule, il est possible de déterminer son « activité » IR et Raman. Pour qu'une vibration soit active en IR, il a été défini précédemment qu'il faut qu'elle produise une variation du moment dipolaire permanent de la molécule. Il en résulte qu'il faut également que la représentation irréductible soit la même que celle du moment dipolaire. Il faut donc que cette représentation ait la même symétrie que l'un des vecteurs de translation (x , y ou z) qui sont indiqués dans l'avant-dernière colonne de la table des caractères du groupe ponctuel (Tableau 1). Les modes A_1 , B_1 et B_2 sont donc actifs en IR et, de manière spécifique à une molécule d'eau, les modes normaux de vibration (A_1 et B_2) sont tous actifs en IR.

De la même manière, il est possible de déterminer « l'activité » Raman d'une molécule. Dans ce cadre, pour qu'une vibration soit active en Raman, il faut qu'elle produise une variation du moment dipolaire induit par le rayonnement incident. En reprenant l'équation précédemment décrite :

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}$$

Que l'on peut écrire :

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow P \sim f(x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz)$$

Il faut donc que la représentation considérée (ou le mode de vibration en l'occurrence) ait la même symétrie que l'un des composant du tenseur de polarisabilité, qui sont indiqués dans la dernière colonne de la table des caractères du groupe ponctuel. Les modes A_1 , A_2 , B_1 et B_2 sont donc tous actifs en Raman. Les modes de vibration d'une molécule d'eau sont donc tous actifs en Raman également.

L'analyse de la symétrie d'une molécule permet donc de prédire le nombre et le type des modes normaux de vibration ainsi que leur « activité » IR et Raman.

De manière analogue, il est possible de déduire qu'une molécule de CO_2 présentera un seul mode de vibration actif en IR, sur la base de la table des caractères (Tableau 2) de son groupe ponctuel de symétrie, comme montré précédemment. De plus, il est possible d'observer la règle de l'exclusion mutuelle pour les molécules présentant un centre d'inversion. Le spectre IR ne présentera ainsi qu'un seul pic. La théorie des groupes apporte une information sur le nombre de pics en spectroscopie vibrationnelle (IR et Raman), mais pas sur l'intensité de ces dernières.

$D_{\infty h}$	E	$2C_{\infty}^{\phi}$...	$\infty\sigma_v$	i	$2S_{\infty}^{\phi}$...	∞C_2		$h = 12$
$A_{1g} \equiv \Sigma_g^+$	1	1	...	1	1	1	...	1		$z^2; x^2+y^2$
$A_{2g} \equiv \Sigma_g^-$	1	1	...	-1	1	1	...	-1	R_z	
$E_{1g} \equiv \Pi_g$	2	$2\cos \phi$		0	2	$-2\cos \phi$...	0	(R_x, R_y)	(yz, zx)
$E_{2g} \equiv \Delta_g$	2	$2\cos 2\phi$		0	2	$2\cos 2\phi$...	0		(x^2-y^2, xy)
$E_{3g} \equiv \Phi_g$	2	$2\cos 3\phi$		0	2	$-2\cos 3\phi$...	0		
⋮	⋮	⋮	...	⋮	⋮	⋮	...	⋮		
$A_{1u} \equiv \Sigma_u^+$	1	1	...	1	-1	-1	...	-1	z	
$A_{2u} \equiv \Sigma_u^-$	1	1	...	-1	-1	-1	...	1		
$E_{1u} \equiv \Pi_u$	2	$2\cos \phi$...	0	-2	$2\cos \phi$...	0	(R_x, R_y)	(yz, zx)
$E_{2u} \equiv \Delta_u$	2	$2\cos 2\phi$...	0	-2	$-2\cos 2\phi$...	0		(x^2-y^2, xy)
$E_{3u} \equiv \Phi_u$	2	$2\cos 3\phi$...	0	-2	$2\cos 3\phi$...	0		
⋮	⋮	⋮	...	⋮	⋮	⋮	...	⋮		

Tableau 2 : Table des caractères du groupe ponctuel $D_{\infty h}$, correspondant à une molécule de dioxyde de carbone (Ladd, 1998).

Finalement, il est également possible de démontrer qu'une molécule de benzène sera active en Raman et en IR pour des modes de vibration distincts. L'analyse de la table des caractères du groupe de symétrie de la molécule (D_{6h}) montre en effet sept modes de vibrations actifs en Raman, dont cinq dans la région « fingerprint » du spectre. En comparaison, quatre autres modes de vibrations sont actifs en IR, dont trois dans la région « fingerprint ». Les pigments et colorants étant composés de structures basées sur des cycles benzéniques, la spectroscopie Raman est une technique de choix pour leur analyse et leur caractérisation.

La théorie des groupes de symétrie permet également d'apporter une information sur la polarisation du rayonnement diffusé en spectroscopie Raman. En effet, toute vibration appartenant aux représentations irréductibles totalement symétriques (A_1 ou A_g) sera polarisée. Il en résulte qu'en plaçant un analyseur (filtre de polarisation) perpendiculairement à la polarisation du rayonnement incident, ces modes de vibration ne donneront qu'un très faible signal, voire seront absent du spectre Raman (Tuschel, 2014a).

En reprenant l'exemple d'une molécule d'eau, où deux modes de vibrations (élongation symétrique et cisaillement) sont totalement symétriques (représentation A_1), il est possible d'en déduire que ces vibrations vont induire une polarisation du rayonnement diffusé, alors que la vibration asymétrique (B_2) sera non polarisée (Tuschel, 2014b).

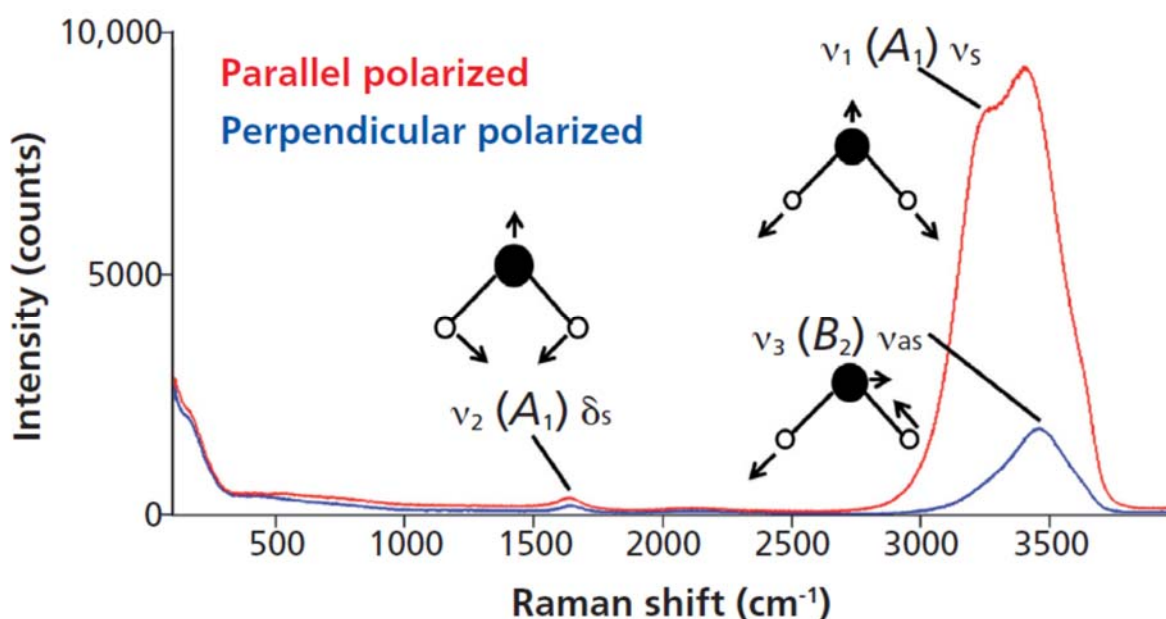


Figure 15 : Spectres Raman d'une molécule d'eau en fonction de la polarisation du rayonnement diffusé (Tuschel, 2014b).

Sur la Figure 15, l'effet de la position de l'analyseur par rapport à la polarisation du rayonnement incident montre la polarisation du rayonnement produit par la vibration totalement symétrique (élongation symétrique, A_1). De plus, on remarque également la faible contribution du mode de cisaillement symétrique (A_1) dans la région autour de 1600cm^{-1} . Cela explique pourquoi la spectroscopie Raman est préférée à la spectroscopie IR, s'agissant de solutions aqueuses.

2.3 INSTRUMENTATION

Les deux spectromètres Raman utilisés lors de cette étude peuvent être schématisés selon la Figure 16.

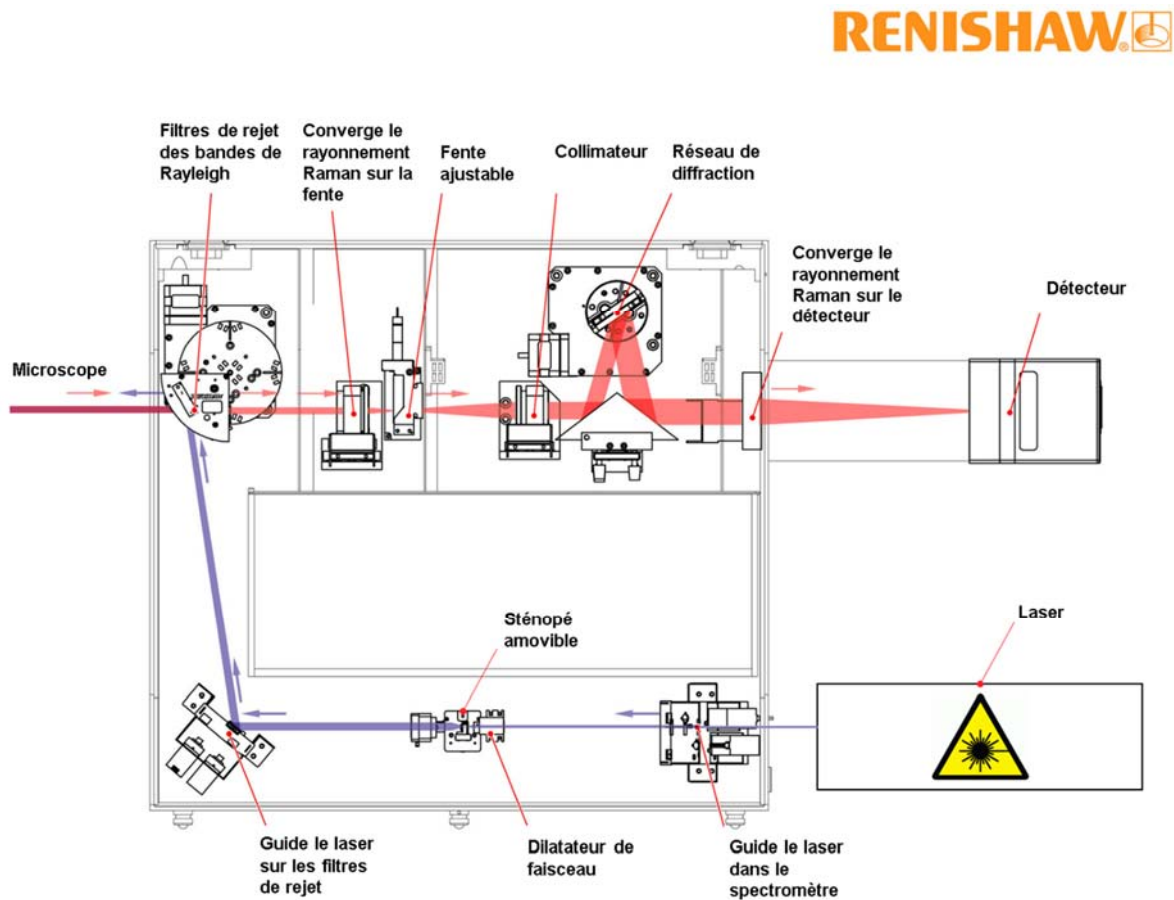


Figure 16 : Schéma représentant les différentes parties d'un spectromètre Raman. Renishaw©

Le présent chapitre décrit les différents composants d'un spectromètre le long du trajet lumineux. Les principales configurations et leurs implications sur la variabilité seront discutées, sans pour autant se vouloir exhaustives.

2.3.1 LE LASER

L'effet Raman décrit précédemment s'observe avec l'utilisation d'une lumière monochromatique (la diffusion étant dépendante de la longueur d'onde d'excitation). A l'origine, une lampe de mercure avec un filtre pour sélectionner uniquement la bande d'intérêt était utilisée. Avec l'apparition dès les années 1960 des technologies laser, la diffusion Raman et les techniques d'observation ont considérablement évoluées. Le terme « LASER », désormais dans le langage courant, est à l'origine un acronyme pour « Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation » (amplification de la lumière par émission stimulée de rayonnement).

Une lumière laser fonctionne donc sur le principe d'émission stimulée, concept développé pour la première fois par Einstein en 1916 (Bertolotti, 2004). Une molécule peut en effet échanger de l'énergie avec une radiation lumineuse selon trois processus :

- Emission spontanée : un électron de la molécule se trouve dans un état excité et émet spontanément de la lumière à une longueur d'onde correspondant à la différence d'énergie entre son état excité et l'état fondamental (Figure 17a).
- Absorption : un électron de la molécule dans son état fondamental, à l'aide de l'énergie d'un photon incident correspondant à la différence énergétique entre son état fondamental et son état excité, va passer à un état excité par absorption de l'énergie du photon incident (Figure 17b).
- Emission stimulée : un électron de la molécule dans son état excité, va passer à son état fondamental par stimulation d'une radiation correspondant à la différence d'énergie entre l'état excité et l'état fondamental, émettant ainsi un photon supplémentaire. La radiation incidente n'est pas modifiée par la molécule, et une nouvelle radiation est produite avec la même longueur d'onde que le photon incident. En plus de posséder la même énergie, les deux photons produits se déplacent dans la même direction et possèdent donc la même quantité de mouvement. Ce qui implique une amplification de la lumière incidente (Figure 17c). Cette émission produit une lumière monochromatique (correspondant à une seule énergie et donc une longueur d'onde) et cohérente.

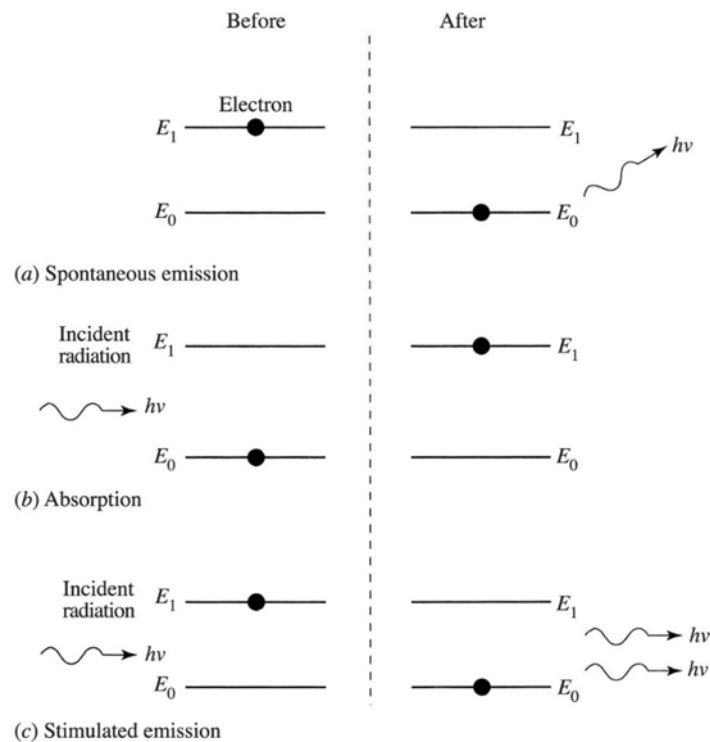


Figure 17 : Schéma énergétique des trois types d'interaction lumière-matière décrits par Einstein en 1916(Bertolotti, 2004)

Différents lasers sont utilisés de manière courante en spectroscopie Raman, en fonction des matériaux à analyser afin de maximiser des effets de résonance et réduire les effets de fluorescence décrits précédemment. Les deux systèmes utilisés lors de cette recherche couvrent les longueurs d'onde suivantes : 488nm (bleu), 514nm (vert), 633nm (rouge), 785nm et 830nm (infrarouges proches). Afin de produire ces longueurs d'onde d'excitation, différentes technologies lasers sont employées et sont décrites dans les paragraphes suivants.

2.3.1.1 Laser à gaz He-Ne (633nm)

Il s'agit d'un des premiers types de laser, inventé au début des années 1960. Il fonctionne selon le principe suivant : un mélange de gaz Hélium-Néon est emprisonné dans une ampoule de verre, où des pulsations électriques sont produites (source de pompage). Ces pulsations vont entraîner le passage des molécules d'He dans un état excité, qui vont ensuite interagir avec les molécules de Ne par collision, afin de faire passer ces dernières dans un état excité (d'énergie proche avec celle de l'état excité de l'He). Des transitions se produisent ensuite à des énergies inférieures, tant par émission spontanées que par émission stimulées. Les différences énergétiques concordent avec les trois transitions permises, correspondant aux longueurs d'onde : 3390nm, 632.9nm et 1150nm (Figure 18).

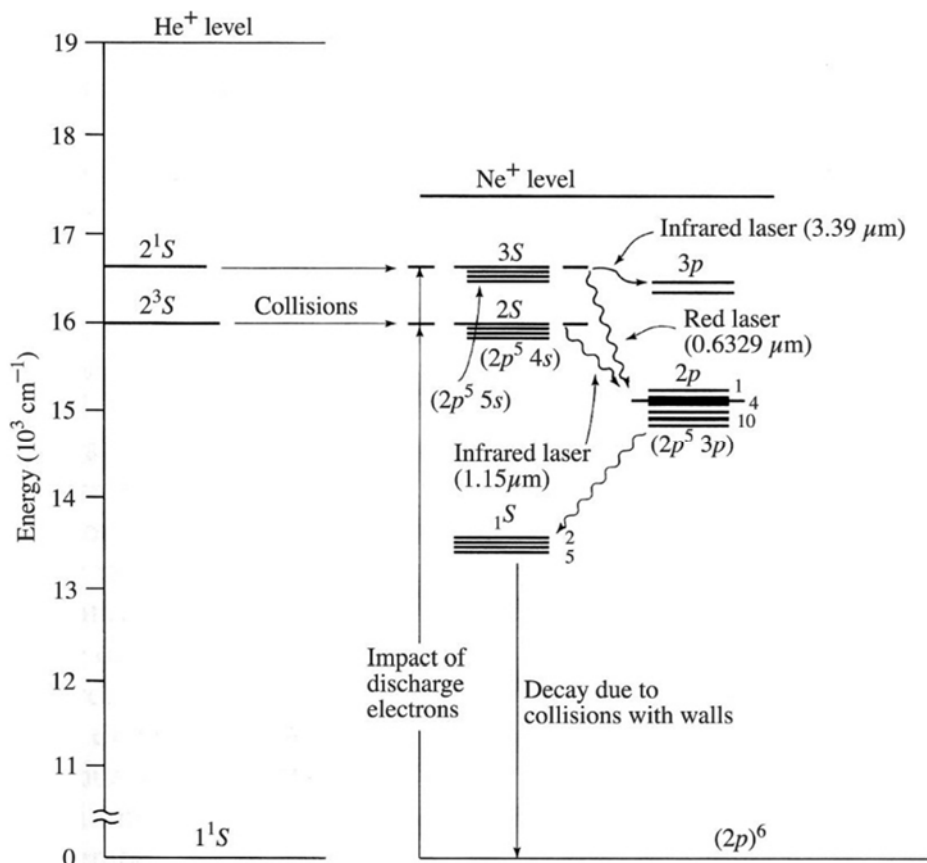


Figure 18 : Diagramme énergétique de l'hélium et du néon décrivant les transitions se produisant dans un laser He-Ne (Bertolotti, 2004)

Le mécanisme est amplifié par deux miroirs placés à chaque extrémité de l'ampoule contenant le mélange gazeux, permettant ainsi une succession de collisions avant la sortie du rayonnement (Figure 19).

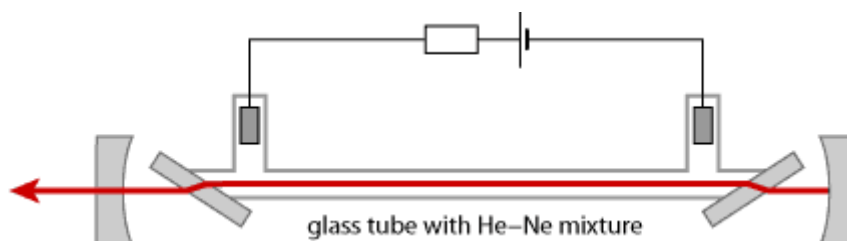


Figure 19 : Représentation de la cavité composant un laser He-Ne (Paschotta, 2008)

Il est ensuite possible de filtrer deux des trois longueurs d'onde à l'aide de revêtements spécifiques sur les parois des miroirs utilisés pour l'amplification. Le miroir placé à la sortie du laser est semi-transparent, afin de laisser passer 1-5% de la lumière réfléchi. Il faut noter que dans l'interface entre l'air et la cavité contenant le mélange gazeux, se trouve des fenêtres de Brewster (positionné à l'angle de Brewster) afin de limiter la perte de la lumière due à la réflectivité du matériau transparent. Cette technique produit ainsi une lumière polarisée à la sortie du laser.

Ces lasers sont peu coûteux et possèdent une grande durée de vie (100'000h d'utilisation). Néanmoins ils prennent beaucoup de place, car leur puissance est fonction de la grandeur de la cavité, et est donc limitée (environ 20mW) (Slater et al., 2001).

2.3.1.2 Laser à gaz Ar^+ (488 et 514nm)

Ce laser à gaz fonctionne selon le principe suivant : les molécules d'argon ionisées sont pompées à l'aide d'impulsions électriques qui vont exciter les molécules de gaz. Ces dernières vont émettre de la lumière par émission spontanée et par émission stimulée lorsqu'elles procèdent à des transitions d'énergies inférieures. Plusieurs types de transitions peuvent se produire, émettant ainsi des longueurs d'ondes différentes, dont les plus utilisées sont : 351nm, 457.9nm, 488nm et 514.5nm (Paschotta, 2008).

Le principe est le même que pour un laser He-Ne, sauf que le pompage ne se fait pas par l'intermédiaire d'un autre gaz, impliquant uniquement des impulsions électriques. Afin d'exciter les ions, les énergies nécessaires sont bien plus importantes que pour un laser He-Ne et réclame ainsi un refroidissement conséquent. Cela fait aussi de ce type de laser, une émission peu rentable en regard de l'énergie nécessaire à sa production. La géométrie avec une cavité, des fenêtres de Brewster ainsi que des miroirs comme résonateur, reste similaire à un laser He-Ne, à ceci près qu'un prisme peut être ajouté dans le trajet optique afin de sélectionner la longueur d'onde d'intérêt (Figure 20). Sa durée de vie est également beaucoup plus faible avec environ 2'000h d'utilisation (Slater et al., 2001).

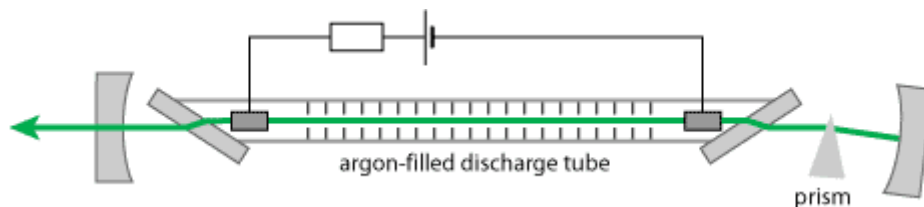


Figure 20 : Schéma d'un laser Argon ionisé (Paschotta, 2008)

2.3.1.3 Laser à diodes (785nm et 830nm)

Les lasers à diodes fonctionnent à l'aide de semi-conducteurs. Ces derniers peuvent se comporter à la fois comme isolant et comme conducteurs, en fonction de la température et du courant les traversant. Les électrons de la couche de valence passent dans la couche de conduction, permettant ainsi de conduire du courant. En passant dans la couche de conduction, ils laissent des trous dans la couche de valence, qui se comportent comme particules positives et contribuent également à la conductivité du matériau. Le semi-conducteur peut être dopé avec des impuretés afin que seuls les électrons soient conducteurs : type n, ou que seuls les trous soient conducteurs : type p. Lorsqu'un semi-conducteur possède les deux types de région, avec une interface entre les deux, on appelle cet espace, une jonction p-n. S'il on fait passer un courant entre ces deux régions, le pôle positif sur la région de type p et négatif sur la région de type n, il y a échange d'électrons. Lorsqu'il y a recombinaison entre un trou et un électron, il y a production de lumière correspondant à la différence d'énergie entre la couche de conduction et la couche de valence. Ce procédé est le mécanisme des diodes électro luminescentes (LED). Un photon possédant cette même énergie peut produire une émission stimulée en interagissant avec un électron de la région de type n. Cette émission possède la même longueur d'onde que le photon stimulant et produit donc une amplification de la lumière à une certaine longueur d'onde (dépendant notamment des semi-conducteurs utilisés). Cette amplification est augmentée en plaçant un résonateur dans la jonction p-n, afin de produire une lumière laser (Bertolotti, 2004) Figure 21.

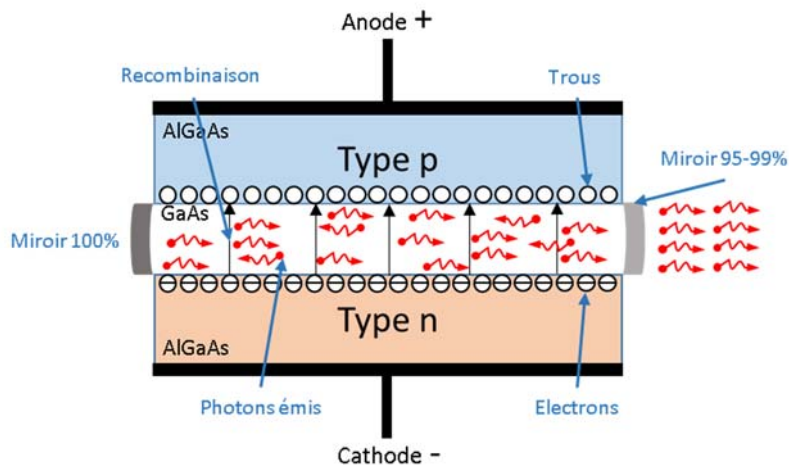


Figure 21 : Schéma d'une diode laser

Afin de produire une lumière dans les proches infrarouges (720-850nm), des semi-conducteurs de type AlGaAs/GaAs (arséniure d'aluminium et de gallium/arséniure de gallium) sont souvent utilisés (Paschotta, 2008). Ce type de laser est peu coûteux, consomme peu d'énergie et est très compacte. Sa durée de vie est néanmoins comprise entre 9'000 et 18'000h d'utilisation (Slater et al., 2001).

Les lasers à gaz, fonctionnant sur le principe de transitions énergétiques permises propres aux gaz utilisés, la stabilité du signal Raman ne peut être altérée au cours du temps que par une diminution de la puissance du laser en fin de vie. Les lasers à diodes sont eux moins stables de ce point de vue. Ils sont en effet sensibles à la température, c'est pourquoi ils sont pourvus de systèmes de refroidissement intégrés, afin de limiter cet effet sur la longueur d'onde du laser, car cela va influencer tout le fonctionnement du spectromètre Raman (Slater et al., 2001).

2.3.2 LE MICROSCOPE

Une fois la lumière laser produite, elle sera guidée à l'intérieur du spectromètre à l'aide de différents miroirs, comme le montre la Figure 16. Un dilatateur de faisceau permet ensuite d'agrandir le diamètre du rayon lumineux. Un sténopé peut être placé sur le trajet optique, afin de diminuer la taille du spot laser et ainsi limiter la puissance du rayonnement sur l'échantillon. Cette technique permet également de travailler en mode confocale. En effet, en plaçant un sténopé sur le trajet lumineux, le rayonnement sera limité à un point sur l'échantillon, permettant de contrôler avec plus de précision le plan de focalisation et la surface d'interaction entre le laser et l'échantillon (Figure 22).

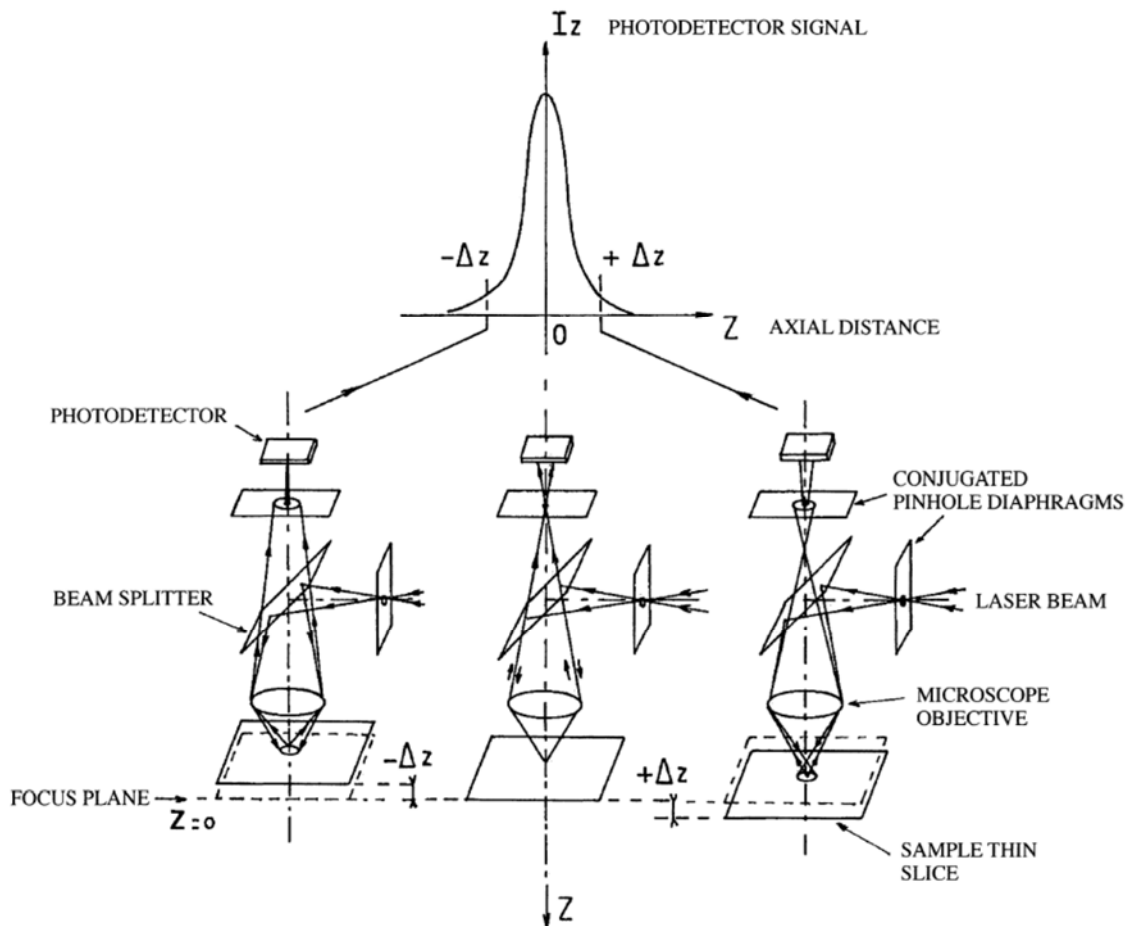


Figure 22 : Schéma représentant une configuration confocale et son implication dans la résolution de profondeur sur le signal Raman détecté (Adar, 2001).

Le rayonnement se poursuit par un miroir semi-transparent au niveau des filtres de rejets, afin d'arriver dans le microscope couplé au spectromètre. Le microscope est utilisé en configuration d'illumination par réflexion (cf. §1.5.2, Figure 6). Ses différentes composantes sont similaires à une utilisation classique et permet d'observer les échantillons à de forts grossissements à l'aide de différents objectifs montés sur le révolvr du microscope (5x, 20x, 50x et 100x). Ces objectifs comportent des caractéristiques différentes. Citons entre autres, l'ouverture numérique, la distance de travail et les corrections pour les aberrations. Ils sont optimisés pour travailler en réflexion et ne sont donc pas prévu pour des échantillons comportant un couvre-objet (comme le sont la plupart des objectifs de transmission). Ces caractéristiques vont non seulement influencer la résolution spatiale et la taille du spot laser, mais également la profondeur de champ et donc les plans de focalisation et in fine le volume d'interaction entre la lumière laser et l'échantillon.

Afin de définir la résolution de profondeur (ou profondeur de champ) en fonction du système optique, un échantillon standard de silicium (Si) poli est analysé à différents plan de focalisation : à $10\mu\text{m}$ au-dessus de la surface de l'échantillon, jusqu'à $10\mu\text{m}$ en-dessous de la surface. L'intensité du pic caractéristique du silicium (à 520cm^{-1}) en fonction du plan de focalisation est ensuite représentée sur un graphique, tel que sur la Figure 23. Une courbe Gaussienne est finalement ajustée, afin d'en calculer la largeur à mi-hauteur (FWHM). Cette distance (en microns) permet de définir expérimentalement la résolution de profondeur du spectromètre (pour un objectif, un laser et une ouverture de la fente donnés) (Adar, 2001; Borlinghaus, 2011a).

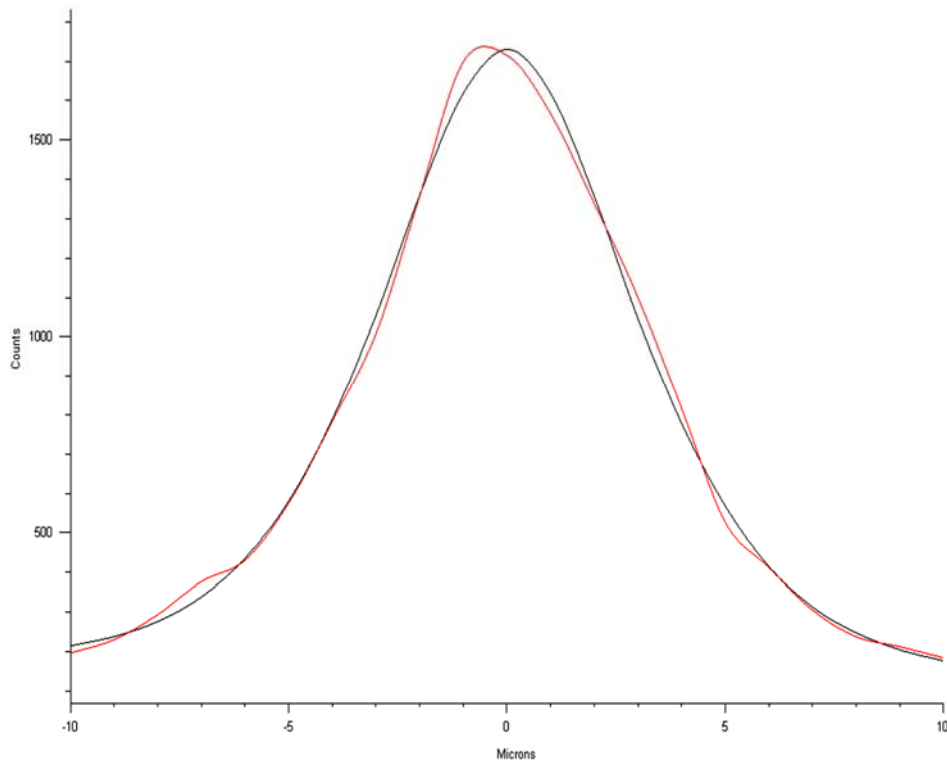


Figure 23 : Exemple d'intensité du pic de silicium en fonction de la profondeur de focalisation (en rouge). La courbe d'ajustement Gaussienne est représentée en noir.

Les profondeurs de champs pour les différents objectifs utilisés dans ce travail sont ainsi décrites dans le Tableau 3, pour une longueur d'onde d'excitation de 785nm (laser choisi dans le cadre de cette recherche).

Tableau 3 : Résolution de profondeur (FWHM) du système Renishaw Raman inVia microscope pour un laser à 785nm :

LASER [NM]	OBJECTIF	OUVERTURE NUMÉRIQUE (NA)	LARGEUR À MI-HAUTEUR DE L'INTENSITÉ DU PIC DE SILICIUM (FWHM) [μM]	PROFONDEUR DE CHAMP THÉORIQUE, SELON (BORLINGHAUS, 2011B) [μM]
785	20x	0.4	26	21
785	50x	0.75	16	8
785	100x	0.85	7	7

On remarque donc que l'intensité des pics détectés dépend non seulement de l'abondance d'un type de liaison moléculaire, mais également de la bonne focalisation du faisceau incident. De plus, cela est d'autant plus important lorsque l'objectif possède un fort grossissement. En effet, la profondeur de champ étant diminuée, une mauvaise focalisation de quelques microns suffit à diviser drastiquement l'intensité détectée (par un facteur 3 pour un objectif 100x, en mode confocale). Le plan de focalisation, lié à l'objectif utilisé, est ainsi une source de variabilité.

La profondeur de champ va dépendre de l'objectif utilisé (plus spécifiquement à son ouverture numérique), de la longueur d'onde du laser, mais aussi de l'indice de réfraction du matériau en question et finalement de l'ouverture du sténopé du système confocale. En effet, la profondeur de champ peut être définie par :

$$dz(PH) \cong \sqrt{\left(\frac{\lambda_{exc} \cdot n}{NA^2}\right)^2 + \left(\frac{n \cdot \sqrt{2} \cdot PH}{NA}\right)^2}$$

Où $dz(PH)$ correspond à une approximation de la profondeur de champ en fonction de l'ouverture du sténopé du système confocale (pinhole), λ_{exc} à la longueur d'onde d'excitation, n à l'indice de réfraction du matériau considéré et NA à l'ouverture numérique de l'objectif (numerical aperture) (Borlinghaus, 2011b).

Le système Renishaw InVia Raman microscope utilisé dans le cadre de cette recherche permet, avec la combinaison d'une fente (slit) d'ouverture modulée à 11 μ m et d'une aire sur le capteur CCD de 1px, de reproduire la résolution d'un système confocale comportant une ouverture de sténopé de l'ordre de grandeur de la limite de diffraction pour un laser à 514nm et un objectif 100x avec une ouverture numérique de 0.85 ($\approx 1\mu$ m). En introduisant cette valeur dans l'équation précédente, il est possible de calculer théoriquement la profondeur de champ du système pour un laser à 785nm sur du silicium ayant un indice de réfraction d'environ 3.5 (Jin et al., 2010). La profondeur de champ théorique pour chaque objectif est comparée aux résultats expérimentaux dans le Tableau 3.

En plus de définir la profondeur de champ, les objectifs vont également définir la résolution spatiale latérale. Cette résolution correspond à la plus petite distance séparant deux points de l'objet, pouvant être distingués. Il est possible de la calculer théoriquement à l'aide de la formule du critère de Rayleigh :

$$d_0 = \frac{1.22\lambda}{NA}$$

Où d_0 est le diamètre de la tâche d'Airy (ordre 0 de diffraction), λ est la longueur d'onde de la lumière considérée (550nm si on considère la lumière blanche) et où NA correspond à l'ouverture numérique de l'objectif. Deux objets seront discernables si la distance les séparant est supérieur ou égale au rayon du disque d'Airy ($d_0/2$). Le Tableau 4 représente la résolution latérale minimale pour les différentes longueurs d'ondes disponibles sur les systèmes Raman de cette recherche ainsi que pour les différents objectifs.

Tableau 4 : résolution latérale théorique ($d_0/2$) pour les lasers et les objectifs considérés :

	488NM	514NM	633NM	785NM	830NM
5x (NA=0.12)	2.5 μm	2.6 μm	3.2 μm	4 μm	4.2 μm
20x (NA=0.4)	744 nm	784 nm	965 nm	1.2 μm	1.3 μm
50x (NA=0.75)	397 nm	418 nm	515 nm	638 nm	675 nm
100x (NA=0.85)	350 nm	369 nm	454 nm	563 nm	596 nm

On notera donc que plus l'ouverture numérique est élevée, meilleure sera la résolution (plus petite distance entre les deux objets). De plus, la résolution est directement proportionnelle à la longueur d'onde du laser. Le système microscopique couplé à un spectromètre Raman aura donc une influence non négligeable sur les mesures subséquentes.

2.3.3 LES FILTRES DE REJET

La lumière laser incidente, en atteignant l'échantillon, interagit avec ce dernier et produit des rayonnements de diffusion Rayleigh et Raman. Cette diffusion est captée par le même objectif qu'à l'émission, s'agissant d'un système avec une géométrie de type rétro-diffusion à 180° (il existe également certains systèmes à 90°). Une fois la partie optique du microscope traversée, le rayonnement produit sera divisé au niveau du filtre de rejet. En effet, la diffusion Raman étant bien plus faible que la diffusion élastique (ou de Rayleigh), il est primordial de filtrer la longueur d'onde d'excitation du laser, afin de ne laisser passer uniquement la diffusion inélastique de la lumière. Cette dernière, comme décrit précédemment, possède une énergie différente de la lumière incidente et donc une longueur d'onde différente. Le filtre de rejet de la longueur d'onde du laser utilisé permet donc d'isoler le rayonnement Raman du rayonnement incident.

Deux types de filtres sont utilisés dans ce domaine (Slater et al., 2001) et sont schématisés dans la Figure 24 :

- 1) **Filtres coupe-bande (Notch filters)** : Ce type de filtre laisse passer toute les longueurs d'onde à l'exception d'une fine bande. Cela permet ainsi de bloquer presque uniquement la longueur d'onde d'excitation. Ainsi, les rayonnements Raman Stokes et anti-Stokes peuvent être détectés.
- 2) **Filtres à bande passante (Edge filters)** : Ces filtres bloquent toutes les longueurs d'onde jusqu'à une valeur seuil s'il s'agit de filtres passe-haut. Ils laissent passer toutes les longueurs d'onde jusqu'à cette valeur seuil s'il s'agit de filtres passe-bas. Ainsi, seul un type de rayonnement Raman peut être détecté : Stokes pour les passe-haut ou anti-Stokes pour les passe-bas.

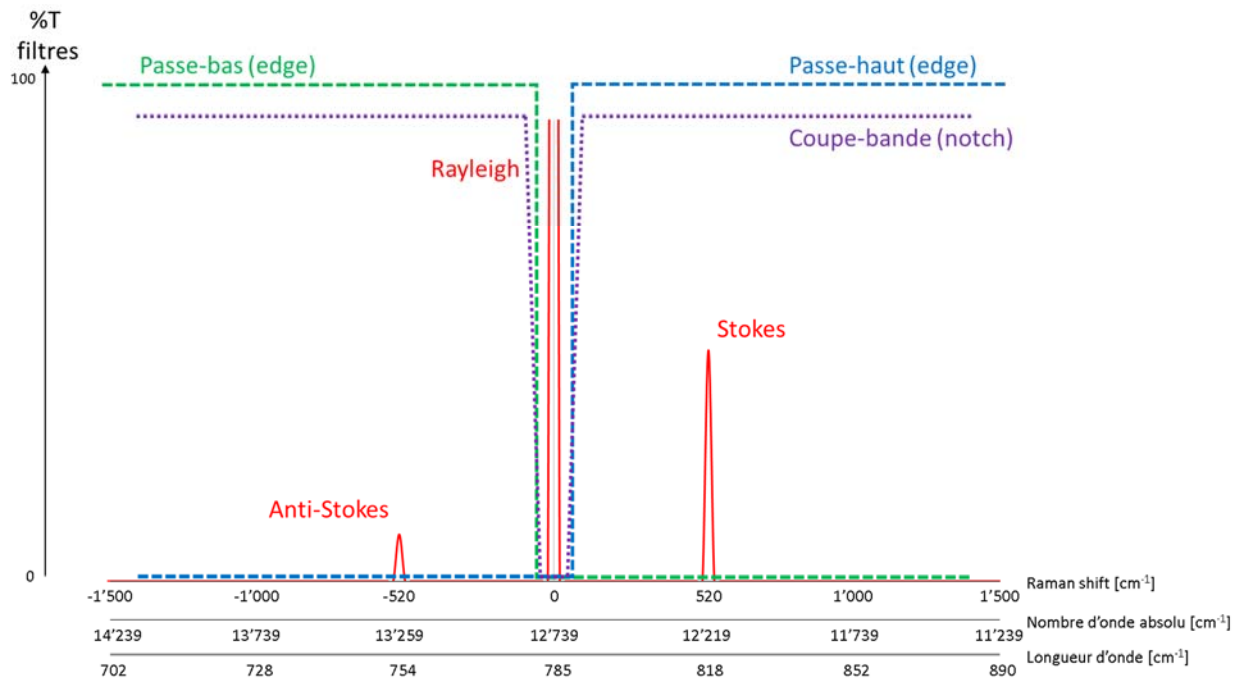


Figure 24 : Spectre théorique du silicium cristallin (Si) pour un laser à 785nm, avec le pic de Rayleigh et les pics Stokes (520) et anti-Stokes (-520) en rouge. Une schématisation des différents filtres est superposée au spectre. L'abscisse est représenté suivant les trois unités communément utilisées (Raman shift, Nombre d'onde absolu et longueur d'onde).

Ces filtres fonctionnent soit par absorption soit par interférence à réflexion. Les filtres à absorption sont de moins en moins utilisés à cause de leur complexité et de leur spécificité à une bande très précise, impliquant que lorsqu'il y a une très légère fluctuation de la longueur d'onde d'excitation, ces filtres ne sont plus efficaces. Les filtres d'interférence à réflexion peuvent être soit diélectriques soit holographiques et sont les plus utilisés dans le domaine de la spectroscopie Raman (Slater et al., 2001).

Afin de produire cette interférence par réflexion, ces filtres sont conçus avec un indice de réfraction variant perpendiculairement à leur surface. Les filtres diélectriques sont réalisés par ajout successif de couches de deux (ou plus) matériaux possédant des indices de réfraction différents. Les filtres holographiques sont eux réalisés par l'impression d'un profil d'interférence sur un matériau photosensible, induisant une variation sinusoïdale de l'indice de réfraction perpendiculairement à leur surface (Batchelder et al., 2001).

Il faut noter que certains filtres diélectriques peuvent présenter certains désavantages, comme la création d'oscillations transitoires. Au lieu de réfléchir uniquement la gamme de longueurs d'onde voulue, des longueurs d'onde du spectre Raman sont également réfléchies, produisant ainsi des artefacts sur le spectre Raman. Ces oscillations sont sensibles à la température et ne sont donc pas toujours reproductible, ce qui rend la calibration de l'intensité plus compliquée. Les filtres holographiques présentent également les inconvénients d'être sensibles à l'humidité et à la température (>80°C) (Slater et al., 2001).

Les filtres utilisés dans le cadre de cette recherche sont des filtres passe-haut diélectriques (dielectric edge filters), permettant uniquement la détection des rayonnements Stokes. Ces filtres ont une résolution spectrale limitée ne permettant pas de détecter des Raman shift inférieurs à 100cm⁻¹. Le domaine énergétique opérationnel des deux systèmes Raman utilisés est compris entre 100 et 3'200cm⁻¹ (entre 791 et 1048nm, concernant le laser à 785nm).

2.3.4 LE SPECTROGRAPHE

Une fois la diffusion de Rayleigh filtrée, le rayonnement Raman entre dans le spectrographe. Cette partie du système comporte les éléments suivant : une fente (slit), un collimateur d'entrée, un réseau de diffraction et un collimateur de sortie (Slater et al., 2001).

La fente joue un rôle primordial dans la résolution spectrale du spectromètre. L'ouverture de la fente définit la taille de l'image minimum formée au niveau du détecteur et est donc proportionnelle à la largeur d'un pic détecté. Une faible ouverture permet ainsi d'augmenter la résolution spectrale du spectromètre. La fente agit également, comme montré précédemment, dans la configuration semi-confocale du système en limitant le rayonnement en dehors du volume de focalisation.

Un collimateur permet ensuite de rendre parallèles les rayons lumineux le traversant. Ceci permet la séparation de la lumière sur le réseau de diffraction sur une plus grande surface et uniformément.

2.3.4.1 Les réseaux de diffraction (gratings)

Le rayonnement provenant de la diffusion de Rayleigh possède une seule énergie, correspondant à la lumière monochromatique incidente. Contrairement à ce dernier, le rayonnement Raman possède différentes énergies dépendant des liaisons présentes dans l'échantillon analysé, comme décrit dans la théorie de l'effet Raman. Afin de détecter ces énergies, il est dès lors nécessaire de séparer le rayonnement en fonction des différentes énergies, ou longueurs d'onde, le composant. Pour ce faire, des réseaux de diffraction sont utilisés dans les systèmes dispersifs, tels que ceux composant les instruments de cette étude.

Les réseaux de diffraction fonctionnent selon le principe de l'expérience des fentes de Young sur la diffraction de la lumière. En effet, un rayonnement passant à travers un écran possédant deux fentes agissant comme deux sources ponctuelles vont produire des interférences destructives ou constructives. Ces interférences sont dépendantes de la longueur d'onde considérée ainsi que de la distance séparant les fentes. La longueur d'onde est reliée à l'angle de diffraction par l'équation des réseaux de diffraction (grating equation) (Popov, 2012) :

$$\sin\theta_m = \sin\theta_i - m \frac{\lambda}{d}$$

Où θ_m et θ_i correspondent à l'angle du rayon d'ordre m diffracté et à l'angle du rayon incident, respectivement. λ correspond à la longueur d'onde considérée et d à la distance entre deux lignes (ou fentes) du réseau de diffraction (Figure 25).

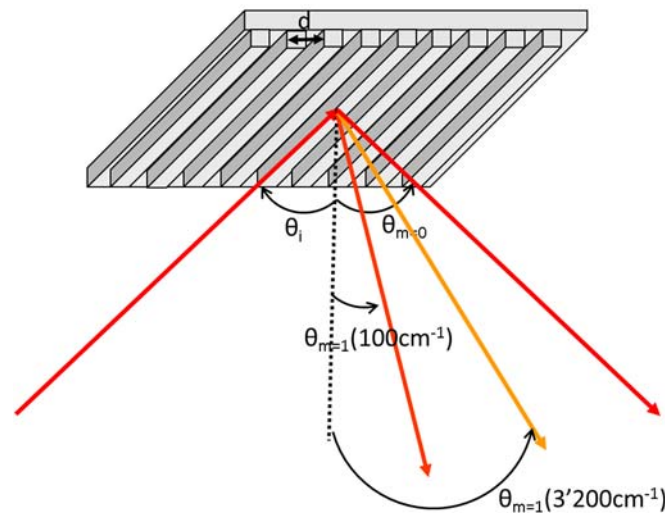


Figure 25 : Représentation d'un réseau de diffraction par réflexion. Pour un angle θ_i d'incidence, les angles d'ordre 0 ($m=0$) et de premier ordre de diffraction ($m=1$) sont représentés pour les bornes du domaine spectral entre 100 et 3'200 cm^{-1} (entre 791 et 1048nm, respectivement pour un laser à 785nm).

Il existe deux types principaux de réseau de diffraction : par transmission ou par réflexion. Le premier type fonctionne à l'aide de fentes séparées par une distance d , le rayonnement passant au travers du réseau est alors diffracté. Le second type fonctionne avec des reliefs (ou lignes) à la surface d'un matériau réfléchissant, séparés par une distance d . Le rayonnement réfléchi est ainsi diffracté selon le même principe.

Les réseaux de diffraction à réflexion sont les plus communément utilisés (Slater et al., 2001) et équipent les instruments employés dans le cadre de cette recherche. Ils sont fabriqués soit par impression mécanique, soit par un procédé holographique. Les réseaux holographiques sont majoritaires dans les nouveaux systèmes dispersifs (Slater et al., 2001).

L'équation des réseaux de diffraction montre la relation entre la longueur d'onde et l'angle de diffraction. Ainsi, la séparation de la lumière se fait par interférence, à différents angles en fonction de la longueur d'onde. Les différentes énergies suivent un trajet différent en fonction de l'angle de diffraction et peuvent donc être détectées séparément, comme l'illustre la Figure 25.

Cette équation des réseaux de diffraction permet de comprendre l'importance de l'angle d'incidence (θ_i) sur l'angle diffracté (θ_m). Ainsi, afin de couvrir un domaine spectral important (par ex. $>400\text{cm}^{-1}$), l'angle d'incidence peut être modifié au cours de l'analyse. Un spectre continu sur une large gamme d'énergie peut dès lors être analysé. Les deux systèmes Raman utilisés possèdent deux modes d'acquisition : statique (le réseau de diffraction ne bouge pas durant l'analyse) et « SynchroScan de Renishaw » (le réseau de diffraction tourne afin d'adapter l'angle d'incidence au cours de l'analyse). Le nombre de lignes du réseau de diffraction influence également le domaine spectral couvert par le détecteur. Il est possible d'adapter le réseau de diffraction en fonction de la gamme de longueurs d'onde (et donc de nombres d'onde) que l'on souhaite couvrir (en mode statique). Effectivement, plus le nombre de lignes/mm est élevé, plus la différence entre les deux angles délimitant un domaine spectral est grande. Ce qui implique que la distance entre les deux points délimitant le domaine sur le détecteur soit plus grande, ce qui permet un plus grand nombre de capteurs (pixels) pour la même zone.

Cette augmentation de la dispersion du rayonnement comporte néanmoins le désavantage de diminuer le domaine spectral possible (Slater et al., 2001). Les deux systèmes employés possèdent chacun deux réseaux de diffraction différents : 1'200 ou 1'800 lignes/mm. Le réseau de 1'200 l/mm est employé pour les lasers de 785nm et 830nm, alors que le réseau de 1'800 l/mm est utilisé pour les autres lasers.

La couverture spectrale, en mode statique, peut être estimée à l'aide de l'équation suivante (McCreery, 2000b):

$$\text{Domaine spectral (cm}^{-1}\text{)} = \bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_j - \left[(\bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_j)^{-1} + \frac{dW_D}{mF_2} \right]^{-1}$$

Où $\bar{\nu}_0$ correspond au nombre d'onde absolu du laser, $\bar{\nu}_j$ au plus petit Raman shift considéré, d à la distance entre deux lignes du réseau de diffraction, m à l'ordre de diffraction, F_2 à la distance focale du détecteur et W_D à la largeur totale du détecteur. Le Tableau 5 montre l'influence de la longueur d'onde d'excitation et le type de réseau de diffraction sur le domaine spectral ainsi que sur la résolution. Plus la longueur d'onde d'excitation est élevée, plus la couverture spectrale est faible, ce qui a pour conséquence d'augmenter la résolution (diminution de la gamme d'énergie détectée par pixel). Ceci permet d'expliquer les plus grands temps d'acquisition nécessaires avec des lasers de plus grandes longueurs d'onde sur un large domaine spectral. En effet, leur couverture spectrale étant plus restreinte (et leur résolution plus grande), un plus grand nombre d'acquisition en pivotant le réseau de diffraction sera nécessaire afin de couvrir un même domaine.

Tableau 5 : Couverture spectrale et résolution pour différents lasers et réseaux de diffraction. Les configurations utilisées sur le spectromètre Raman inVia (Renishaw) sont indiquées en gras.

LONGUEUR D'ONDE LASER [NM]	DENSITÉ RÉSEAU DE DIFFRACTION [L/MM]	COUVERTURE SPECTRALE [CM ⁻¹] ^A	RÉSOLUTION [CM ⁻¹ /PIXEL] ^B
488	1200	942	2.35
488	1800	638	1.6
514	1200	844	2.11
514	1800	572	1.43
633	1200	540	1.35
633	1800	365	0.91
785	1200	337	0.84
785	1800	227	0.57

^a Calculé avec $\bar{\nu}_j=1500\text{cm}^{-1}$, $m=1$, $F_2=250\text{mm}$, $W_D=8.24\text{mm}$, selon spectromètre Raman inVia

^b Calculé sur la base d'un CCD comportant 400px, selon spectromètre Raman inVia

Les valeurs présentées dans le Tableau 5 sont calculées sur la base d'un nombre d'onde moyen de 1500cm^{-1} ($\bar{\nu}_j$). Or, il est important de tirer également de l'équation du domaine spectral, que celui-ci varie en fonction du nombre d'onde considéré. En effet, cette couverture spectrale n'est pas la même en début (par ex. 100cm^{-1}) qu'en fin de spectre (par ex. 3200cm^{-1}) pour une même configuration (laser et réseau de diffraction). Cette variation le long du domaine spectral est illustrée dans la Figure 26, qui représente la couverture spectrale en fonction du nombre d'onde pour un laser à 785nm ($12'739\text{ abs. cm}^{-1}$), et avec différentes densités de réseaux de diffraction.

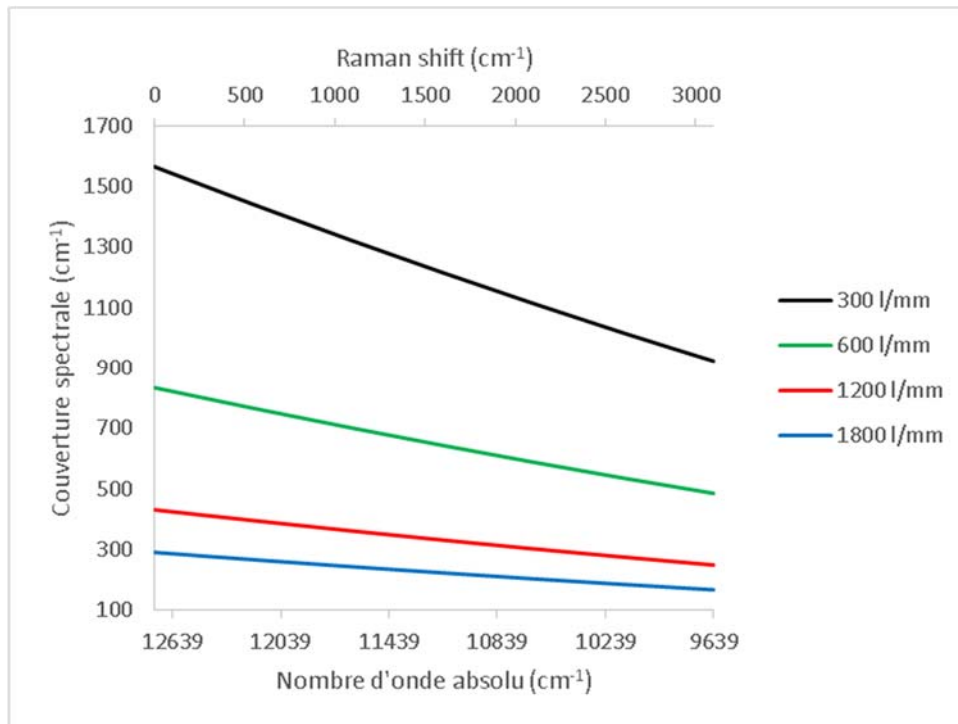


Figure 26 : Couvertures spectrales en fonction du nombre d'onde (absolu et Raman shift) et de la densité du réseau de diffraction pour un laser à 785nm. Les densités sont représentées par des courbes de couleurs différentes.

Plus la densité du réseau de diffraction est faible (par ex. 300 l/mm), plus la variation du domaine spectral est importante le long d'une gamme de nombres d'onde. Ceci implique également que la résolution n'est pas constante le long d'un domaine spectral, qui plus est avec des réseaux de diffraction de faibles densités. La couverture spectrale est en effet plus faible pour de grand nombre d'onde, impliquant une meilleure résolution par rapport aux faibles Raman shifts (McCreery, 2000b).

Il faut noter également que, comme le réseau de diffraction est mobile afin de permettre des acquisitions en continu et qu'un changement de l'angle du réseau (grating) de θ produit un changement de 2θ à la sortie (Slater et al., 2001), ces types de spectrographes sont sensibles et requièrent une calibration fréquente.

2.3.5 LE DÉTECTEUR

A la sortie du spectrographe, le rayonnement Raman est convergé sur la dernière partie de l'instrument : le détecteur. Le détecteur de choix pour la spectroscopie Raman, pour des longueurs d'onde d'excitation dans le visible et dans le proche infrarouge, est le CCD (charge-coupled device ou dispositif à transfert de charge). Il fonctionne par effet photoélectrique sur un semi-conducteur (le plus souvent fait de silicium dopé). Les photons incidents produisent ainsi un nombre d'électrons collectés dans des puits de potentiel, proportionnellement au nombre de photon interagissant à la surface du capteur. Les électrons (ou charges) sont ensuite transférés d'une ligne à une autre du détecteur en appliquant un voltage (au niveau des grilles). Les charges de chaque colonne sont ainsi collectées. Le signal est ensuite amplifié et numérisé afin d'obtenir un spectre de l'intensité lumineuse en fonction du nombre d'onde. Chaque puit de potentiel ou pixel du CCD va capter une ou des longueurs d'onde différentes en fonction des angles de diffraction produits dans le spectrographe.

Ce type de capteur permet (Slater et al., 2001) :

- De mesurer plusieurs longueurs d'onde (ou nombre d'onde) à la fois.
- De détecter des longueurs d'onde comprises entre 400 et 1000nm, ce pourquoi il n'est pas possible de les utiliser pour des lasers à 1064nm.
- De collecter le signal de différentes sources, grâce à sa géométrie en deux dimensions. Différentes zones de la surface du capteur pouvant être allouées à différentes applications, comme des longueurs d'ondes d'excitation différentes.

Les performances d'un détecteur de ce type sont définis par (Slater et al., 2001) :

- Le bruit de lecture (read noise) : imprécision lors de la mesure du nombre d'électrons produits.
- Le bruit de quantification (quantization noise) : résolution de la conversion entre le signal analogue et digital.
- Bruit de fond (background noise) : lumière « parasite » atteignant le détecteur, ne faisant pas partie du signal à détecter.
- L'efficacité quantique (quantum efficiency) : pourcentage de photons incidents convertis en électrons (plus elle est élevée, meilleur est le détecteur).
Plus il y a de capteur, mieux c'est. Néanmoins, la taille totale du capteur est limitée par le plan image produit par le spectrographe. C'est pourquoi, afin d'augmenter le nombre de photosites, les capteurs possèdent des éléments de plus en plus petits.
- Le domaine dynamique : correspond à la différence entre les niveaux maximum et minimum des signaux détectables.
- Le domaine de longueur d'onde : un détecteur est limité par les longueurs d'onde qu'il est capable de détecter. Ainsi, la plupart des CCD sont limités entre 400nm et 1000nm maximum. Ils ne sont donc pas adaptés pour travailler dans l'infrarouge moyen et lointain.

Ce chapitre recense les technologies présentes dans les deux spectromètres utilisés dans le cadre de cette recherche et ne se veut pas exhaustif. Il existe en effet d'autres types de lasers, de spectrographes et de détecteurs, pour une variété d'applications qui ne sont pas traités ici.

3 APPLICATIONS DE LA SPECTROSCOPIE RAMAN À L'ANALYSE DE PEINTURES

L'application de la spectroscopie Raman dans l'analyse de peintures se retrouve dans de nombreux usages. Parmi ceux-ci, le domaine de l'art et l'archéologie est particulièrement proche des problématiques de la criminalistique. En effet, les analyses développées dans ce cadre se focalisent sur des techniques non destructives et applicables directement in situ, permettant de préserver l'intégrité des objets d'art analysés. La spectroscopie Raman figure ainsi comme une technique de choix, particulièrement appréciée pour sa non-destructivité et la possibilité de l'appliquer sans préparation des échantillons à analyser (Carlesi et al., 2016; Castanys et al., 2011; Doménech et al., 2011; Edwards, 2011; Perardi et al., 2000; Rosi et al., 2010). Une revue récente de la littérature traitant de l'application de la spectroscopie Raman fait en effet mention de l'attrait grandissant de la technique dans le domaine de l'art et de l'archéologie (Nafie, 2015). Dans ce contexte spécifique, la spectroscopie Raman permet de caractériser des pigments présents dans des fresques, peintures, ou plus généralement des objets d'art, afin de connaître les pratiques artistiques, voire d'aider à déterminer leur période de conception (Zhou et al., 2016). Il est également possible d'utiliser les informations données par cette spectroscopie pour définir des stratégies de conservation, ou détecter des dégradations des objets d'art de manière proactive (Antunes et al., 2014; Fico et al., 2016). Les techniques d'imaging associées à la spectroscopie Raman sont également déployées dans ce domaine afin de caractériser la répartition de composés chimiques considérés au sein des échantillons de peintures des objets d'art (Antunes et al., 2014). Finalement, le domaine de l'art et l'archéologie est également intéressé à la discrimination d'échantillons à l'aide d'outils statistiques, comme cela se développe en criminalistique. C'est ainsi que (Carlesi et al., 2016) ont appliqué une analyse statistique exploratoire à des données combinées d'analyses spectroscopiques (FT-NIR et Raman) de préparations de peintures, afin d'en extraire une structure globale et en déduire des groupes. Ce type d'outil chimiométrique prometteur sera décrit plus en détail dans le chapitre traitant des techniques multi-blocs. La considération d'une combinaison de données analytiques dans une approche globale et non spécifique à une unique technique est en effet l'objet de nombreux de publications dans le domaine de l'analyse de peintures dans les objets d'arts et l'archéologie (Bruni et al., 2008; Burrafato et al., 2004; Daher et al., 2014; Liou, 2015; Lomax et al., 2014; Nafie, 2014, 2015; Otero et al., 2014). De plus, l'application d'outils chimiométriques à des données spectroscopiques dans le domaine de l'art peut également inspirer la recherche en criminalistique par ses nombreuses études et applications (Pallipurath et al., 2013, 2014; Pozzi et al., 2013; Vandenabeele et al., 2001; Vandenabeele, 2011).

L'industrie liée à la production automobile fait également état de l'application de la spectroscopie Raman dans l'analyse de peinture. En effet, cette technique analytique est utilisée pour vérifier des propriétés physico-chimiques le long de la chaîne de production (Ito et al., 2004), pour identifier des produits de corrosion de l'acier composant la carrosserie (Colomban et al., 2008), afin de contrôler le séchage des peintures (Nichols et al., 2001) ou encore pour étudier l'interface entre la peinture et le matériau sur lequel elle est appliquée (Lafabrier et al., 2014). La spectroscopie Raman est particulièrement appréciée pour ces applications, car elle est non-destructive, rapide, et peut être déployée directement dans la chaîne de production (Ito et al., 2004).

Ce chapitre, n'ayant pas la prétention de pouvoir traiter de manière exhaustive les divers aspects et applications possibles de la spectroscopie Raman dans l'analyse de peinture, il traitera uniquement de l'état de la recherche et des applications liées à l'analyse de peinture en science forensique, de façon plus détaillée.

3.1 ANALYSES DE PEINTURES EN SCIENCE FORENSIQUE

Les ouvrages généraux traitant de l'analyse de peinture en science forensique (Caddy, 2001; Chalmers et al., 2012; Kobilinsky, 2012) font mention de la spectroscopie Raman dans les techniques avancées, ou comme technique complémentaire à la spectroscopie infrarouge. Un ouvrage de référence en la matière ne fait par ailleurs pas mention de la technique (Caddy, 2001). La spectroscopie Raman fait bien partie de la séquence analytique de référence dans l'analyse de peinture en criminalistique comme le montre la Figure 3 (Muehlethaler et al., 2013a), mais n'est pas toujours utilisée en routine dans les laboratoires de police scientifique. La spectroscopie Raman est néanmoins particulièrement appréciée pour sa complémentarité avec la FTIR. En effet, comme mentionné dans les précédents chapitres, FTIR et Raman sont deux techniques permettant d'observer des énergies de transitions vibrationnelles des molécules composant l'échantillon analysé. L'information que l'on pourra déduire des analyses FTIR et Raman dépendra de la nature de l'échantillon et des règles de sélection décrites précédemment concernant les vibrations des liaisons dites « actives » en Raman ou IR. La possibilité d'observer à la fois les liaisons actives en IR et en Raman permet d'élargir les informations à disposition afin de pouvoir décrire ou qualifier l'échantillon en question. La spectroscopie infrarouge est le plus souvent utile à la détermination du type de résine composant la peinture analysée (Beveridge et al., 2001; Chalmers et al., 2012; Ryland & Suzuki, 2012; Zieba-Palus, 1999), alors que la spectroscopie Raman sera plus sensible aux pigments présents (Ryland & Suzuki, 2012). Son utilisation se justifie également par la non-destructivité de la méthode, l'échantillon étant uniquement soumis à un rayonnement lumineux (laser) qui ne change pas l'état de la matière analysée de manière irréversible (pour autant que la puissance soit adaptée), permettant ainsi d'analyser le même échantillon avec d'autres techniques et rendant possible d'éventuelles contre-expertises. Elle est d'autant plus appréciable qu'elle ne réclame pas, en général, de préparation particulière de l'échantillon.

Cette propriété intéressante de la spectroscopie Raman permet d'analyser des échantillons in situ, sans avoir besoin de séparer la trace à analyser de son support. (Buzzini et al., 2006) montrent en effet que des gouttes microscopiques de peintures en spray peuvent par exemple être directement analysées sur les vêtements d'un suspect. Cette étude montre la grande diversité d'applications de la technique dans de multiples circonstances, tels des cas de délits de fuite, de reconstruction d'accident de la route, d'effraction à l'aide d'un outil ou encore de graffitis. Le principal avantage de la spectroscopie Raman, mis en avant dans cette étude, est sa non-destructivité et sa rapidité d'application qui peut être mise en œuvre in situ. Il y est recommandé d'appliquer cette technique dans la séquence analytique et particulièrement en combinaison avec la spectroscopie infrarouge.

L'utilisation de la spectroscopie Raman, couplée à une séquence complète du général au particulier, permet la comparaison de traces avec des sources potentielles, mais aussi de donner des informations à but d'investigation, comme démontré dans un cas de graffiti, où la création d'une base de données a permis de limiter les enquêteurs à deux marques de peintures en spray vendues dans la région considérée (Buzzini et al., 2006). Le cas plus médiatisé de Gary L. Ridgway, tueur en série aux Etats-Unis, démontre également l'apport de l'analyse de peinture en criminalistique (par microscopie et spectroscopies Raman et infrarouge, en l'occurrence). En effet, un laboratoire privé (Microtrace LLC, 2003) a permis de lier 3 victimes supplémentaires au tueur de la Green River sur la base d'analyses de microscopiques fragments de peintures retrouvés sur les vêtements accompagnant les restes des victimes. Ridgway travaillait dans une usine de Seattle qui fabrique les camions Kenworth, dans laquelle il s'occupait de la mise en peinture. L'analyse des fragments de peintures a permis de les lier à une peinture spécifique (Imron de Du Pont) utilisée dans cette usine.

Ce lien forensique, ajouté à quatre analyses ADN qui avait permis son interpellation en 2001, a incité l'auteur à avouer le meurtre de 48 victimes en 2003 (Maleng, 2003; Ryland & Suzuki, 2012).

L'application de l'analyse de peinture en criminalistique peut ainsi intervenir dans différentes circonstances, dépendant du type d'échantillon et de l'action à l'origine de la trace (Caddy, 2001). Afin de simplifier la lecture, les applications et la recherche associées à la spectroscopie Raman dans l'analyse de peinture en science forensique seront regroupées selon les catégories de peintures suivantes : architecturales et domestiques, peintures en spray et finalement, les systèmes de peintures automobiles.

3.1.1 PEINTURES ARCHITECTURALES ET DOMESTIQUES

(Bell et al., 2005a) ont montré à travers leur recherche que l'analyse par spectroscopie Raman de peintures architecturales a un grand potentiel en criminalistique. Le principal avantage avancé par cette étude est la possibilité d'observer à la fois les constituants organiques et inorganiques, qui étaient habituellement analysés à l'aide de différentes techniques (FTIR et Py-GC-MS). De plus, la non-destructivité de la méthode elle-même ainsi que l'absence de préparation de l'échantillon (potentiellement destructive) sont également mis en avant. Néanmoins, ils notent tout de même l'absence de signal provenant du liant de la peinture. Par ailleurs, il a été remarqué que, dépendant de la longueur d'onde d'excitation choisie, les spectres Raman obtenus pouvaient drastiquement changer, majoritairement dû à la fluorescence qui masque le faible signal Raman. Mais cela peut également s'expliquer par un phénomène de résonance qui intervient avec certains constituants de la peinture et qui provoque un fort signal de ces derniers, masquant ainsi les autres composés du mélange. Afin de limiter la fluorescence et de minimiser des effets de résonance, des longueurs d'ondes d'excitation proches de l'infrarouge sont donc préconisées (785nm). L'utilisation seule de la spectroscopie Raman a permis de discriminer différentes peintures architecturales de même couleur, mais pas de caractériser le constituant majeur qu'est la résine composant le liant (Bell et al., 2005a).

La même équipe de chercheurs s'est donc penchée sur l'analyse de résines pures, présentes dans la composition de peintures architecturales (Bell et al., 2005c). Le but de cette seconde application était de comparer la discrimination de résines de même type à partir de données Raman et FTIR. Ils ont obtenu les mêmes classifications à l'aide des deux techniques spectroscopiques, mais les auteurs sont en faveur de l'utilisation de la spectroscopie Raman, car l'acquisition des données est plus rapide que pour la FTIR. La suite de cette étude fait également la comparaison entre les discriminations apportées par les deux spectroscopies, mais cette fois sur différentes peintures architecturales de couleur blanche (Bell et al., 2005b). Les mêmes conclusions peuvent être tirées que lors de leur précédente étude (Bell et al., 2005c). L'avantage de la spectroscopie Raman, selon les auteurs, est qu'elle permet de détecter à la fois un signal provenant de la résine, mais aussi les constituants inorganiques présents dans la peinture analysée. Certaines discriminations entre des spectres Raman se basent néanmoins sur des différences d'intensités relatives, car les auteurs estiment la variabilité de la mesure très faible pour cette technique en comparaison de la spectroscopie infrarouge. Ceci amène la question de la reproductibilité de la mesure en Raman et spécifiquement quelle est la procédure de calibration à appliquer afin de minimiser la variabilité entre mesures, qui sera développée dans la première partie pratique de cette thèse. La spectroscopie Raman est finalement préconisée pour l'analyse de peinture architecturale. Cette série de recherche sur la spectroscopie vibrationnelle appliquée à des échantillons de peinture en criminalistique met en avant la spectroscopie Raman par rapport à la FTIR, alors que selon les règles de sélection des modes de vibration, ces deux techniques auraient tout avantage à être combinées, pour autant qu'elles n'amènent pas la même information.

C'est dans cet état d'esprit que (Buzzini et al., 2006) ont combiné les informations Raman et FTIR lors de la comparaison de fragments de peinture verts avec le mur d'une cellule de prison ayant été vandalisé. Cette combinaison de données a posteriori a permis de faire un lien entre la peinture retrouvée sur la montre d'un suspect avec le mur en question.

Plus récemment, (Muehlethaler et al., 2011) ont également montré l'utilisation combinée des deux spectroscopies vibrationnelles permettant la discrimination de peintures domestiques rouges. Lors de cette étude, des outils chimiométriques ont été appliqués indépendamment, suivis d'un algorithme de classification permettant d'inclure les informations provenant des deux techniques analytiques. La comparaison des deux types de spectroscopie dans la classification des échantillons résulte en un pouvoir discriminatoire plus élevé concernant les analyses par FTIR (DP=99%), par rapport aux analyses par spectroscopie Raman (DP=96%). Les auteurs ont cependant montré que la combinaison des informations des deux techniques spectroscopiques permettait une discrimination encore plus importante entre échantillons analysés (DP \cong 100%). Cette étude sera reprise et traitée en détails dans un prochain chapitre.

Finalement, avec l'apparition de nouvelles technologies permettant le déplacement automatisé de la platine microscopique à l'échelle du micron, ainsi que la possibilité de stockage et de traitement de données importantes à l'aide d'outils informatiques, des techniques d'imaging chimique ont vu leur apparition dans des applications forensiques. C'est ainsi que des systèmes de peintures multi-couches de couleur blanches ont été analysées, afin de discriminer les différentes couches, indiscernables en microscopie optique (Stewart et al., 2012). En plus de cette discrimination, il est également possible de mesurer l'épaisseur des différentes couches et d'en connaître en partie la composition.

3.1.2 PEINTURES EN SPRAY (GRAFFITIS)

L'analyse de peinture en spray, bien qu'encore minoritaire dans les cas de peinture dans un contexte forensique, a également suivi l'évolution des techniques appliquées dans les autres domaines. La spectroscopie Raman n'a été ainsi appliquée que récemment à ce type de peinture. Une étude a montré que l'utilisation combinée en séquence avec la spectroscopie infrarouge permet d'atteindre un pouvoir discriminatoire élevé (DP=0.98) pour des peintures en spray de couleur verte sur le marché suisse (Buzzini & Massonnet, 2004a). Il a été montré en effet que l'utilisation de la spectroscopie infrarouge n'est pas à remettre en question dans ce contexte, apportant à elle seule un pouvoir discriminatoire de 0.95. La spectroscopie Raman (DP=0.91), à elle seule, ne permet en effet pas de discriminer aussi bien les peintures de cette étude, mais le rôle complémentaire de la technique a été démontré. La différenciation ainsi faite se base autant sur la résine et additifs principaux, que sur la composition en pigments du mélange composant la peinture (Buzzini & Massonnet, 2004a). Cette recherche démontre la possibilité d'atteindre un pouvoir discriminatoire comparable à l'application d'une séquence analytique FTIR-XRF (X-ray fluorescence) dans l'analyse de peintures en spray (Govaert & Bernard, 2004). Cette combinaison entre spectroscopies vibrationnelles (IR et Raman) est également mise en avant pour la discrimination de peintures en spray provenant de lots de production différents. Néanmoins, dans le cadre d'une étude portant sur ce sujet (Muehlethaler et al., 2013b), le problème de la reproductibilité entre laboratoires a été soulevé. En effet, il y a été remarqué que la spectroscopie Raman est moins robuste que la spectroscopie IR, dans le sens où elle est très sensible aux paramètres de mesures. Les différences entre laboratoires pourraient prédominer les différences entre échantillons, ce qui a d'importantes implications pour la création de bases de données inter-laboratoires (Muehlethaler et al., 2013b). Finalement, cette même étude a également montré l'importance des prétraitements (traitement mathématique du signal après acquisition) des spectres Raman avant leur comparaison au sein d'une base de données commune.

De par son procédé d'application particulier, la peinture en spray peut présenter des variations dépendantes du temps de secouage de la bombonne avant application. Il a été démontré que la concentration de pigment du mélange est influencée par ce paramètre, créant ainsi des variations sur leurs spectres Raman et IR (Muehlethaler et al., 2014a) et doit donc être pris en compte lors de la comparaison de spectres de ce type de peinture.

3.1.3 PEINTURES AUTOMOBILES

Il s'agit du type d'échantillon le plus répandu dans l'analyse de peinture en criminalistique (Ryland & Suzuki, 2012). C'est pourquoi la recherche sur l'application de la spectroscopie Raman à ce type d'échantillon est une des plus prolifiques en science forensique. Une étude traite ainsi de l'utilisation de cette spectroscopie vibrationnelle afin d'identifier des pigments organiques présents dans des peintures automobiles de couleur rouge (Massonnet & Stoecklein, 1999b, 1999a, 1999c). Les auteurs décrivent le besoin de pouvoir qualifier les composés minoritaires des peintures, et non seulement la résine du mélange. Il y est fait mention du fait que différents producteurs peuvent utiliser des mélanges de pigments différents afin d'obtenir la même couleur, et avec la même résine employée. Il devient dès lors important de pouvoir analyser ces pigments à l'aide d'une séquence analytique appropriée. Différentes techniques sont évaluées à ces fins, telles la chromatographie sur couche mince (TLC) associée à la microspectrophotométrie (MSP) (Massonnet & Stoecklein, 1999b), la spectroscopie FTIR (Massonnet & Stoecklein, 1999a) et la spectroscopie Raman (Massonnet & Stoecklein, 1999c). La spectroscopie infrarouge montre des difficultés à obtenir du signal provenant des pigments à cause de la faible proportion de pigments dans le mélange ainsi que de superposition de bandes d'absorption provenant de la résine. Il est néanmoins possible de détecter certains pigments majoritaires à l'aide de cette technique, dépendant de la composition des peintures analysées. Ceci permet de qualifier la présence de pigments dans les peintures automobiles considérées, avec l'utilisation d'une base de données regroupant des analyses de pigments purs. Le pouvoir discriminatoire de la technique (FTIR) est estimé entre 0.95 et 1.0. La spectroscopie Raman, dont l'application dans le domaine est encore minoritaire lors de la publication de cette étude, est présentée encore une fois comme technique complémentaire à la spectroscopie infrarouge. Elle a permis l'identification des pigments présents dans des échantillons de peintures automobiles, de façon rapide et sans préparation particulière de l'échantillon. Le pouvoir discriminatoire de la technique a été estimé entre 0.89 et 0.97 en fonction des sous-groupes d'échantillons considérés. La spectroscopie Raman est donc considérée comme une technique de choix pour l'analyse qualitative de pigments présents dans les peintures automobiles, selon les auteurs. Il faut néanmoins aussi noter qu'aucune de ces techniques ne permet de qualifier tous les composés présents dans ce type d'échantillons, et que la combinaison de ces techniques est conseillée, car elles permettent d'obtenir des informations complémentaires (Massonnet & Stoecklein, 1999c).

D'autres recherches font également mention de la spectroscopie Raman comme technique la plus appropriée à l'analyse de pigments présents dans la composition de peintures automobiles (Suzuki & Carrabba, 2001). La spectroscopie Raman y est également citée comme technique complémentaire à la FTIR et considérée comme plus rapide et particulièrement appréciée du fait qu'elle ne requiert pas de préparation d'échantillon. Il faut néanmoins noter des précautions d'utilisation afin d'éviter la dégradation des échantillons sous le rayonnement laser. Ainsi, Suzuki et Carrabba (2001) préconisent l'utilisation d'un spot laser sous forme d'une ligne (3mm x 80µm) afin de limiter la densité de puissance à la surface de l'échantillon et donc réduire le risque de dégradation. La combinaison des deux techniques spectroscopiques permet selon les mêmes auteurs de qualifier de façon plus complète la composition des peintures automobiles. La réduction de la fluorescence, qui a pu être un frein considérable à l'utilisation de la spectroscopie Raman, peut être réalisée par l'utilisation de laser à longueurs d'onde plus grandes.

Les systèmes FT-Raman, utilisant des lasers infrarouges, ne sont néanmoins pas favorables selon cette étude, car l'intensité du signal est drastiquement diminuée et les détecteurs associés considérés comme moins sensibles que les détecteurs CCD accompagnant les systèmes à lasers visibles. Il est donc recommandé d'utiliser, comme déjà mentionné dans de précédentes études, une longueur d'onde d'excitation de 785nm. Finalement, il est également précisé dans cette recherche, qu'afin de ne pas obtenir des intensités relatives dépendantes de l'instrument, il est préférable de normaliser le signal obtenu à l'aide d'une fonction de réponse du spectromètre. Cette normalisation sera également étudiée et développée dans la partie pratique de cette thèse.

La spectroscopie Raman décrite précédemment comme technique permettant d'identifier les pigments présents dans des peintures automobiles, est plus récemment étudiée afin d'évaluer la possibilité de son utilisation pour discriminer des peintures automobiles (De Gelder et al., 2005). Dans cette recherche, les auteurs ne se limitent pas uniquement à la couche de couleur (basecoat) du système de peinture automobile, mais évalue la technique sur chaque type de couche composant ce système. Il en ressort que l'analyse par spectroscopie Raman ne permet pas à elle seule de pouvoir discriminer les peintures automobiles étudiées, mais semble une technique prometteuse en combinaison avec la spectroscopie infrarouge. La couche la plus discriminante au sein de l'échantillonnage est néanmoins la couche de couleur si on considère uniquement le signal de la spectroscopie Raman. La couche d'apprêt est également considérée comme variant entre les échantillons, alors que le vernis et la couche d'accrochage ne semble pas apporter des différences significatives entre les différentes peintures automobiles analysées. D'autres auteurs font également mention de l'utilisation combinée des deux types de spectroscopies vibrationnelles afin de différencier des systèmes de peintures multi-couches (Zięba-Palus et al., 2011; Zięba-Palus & Borusiewicz, 2006) et montrent le potentiel de la spectroscopie Raman dans l'analyse de peintures automobiles.

Comme dans le domaine de l'analyse de peintures domestiques ou architecturales, les avancées technologiques ont vu l'apparition des techniques d'imaging chimiques appliquées à l'analyse de peintures automobiles par spectroscopie Raman (Zięba-Palus et al., 2011). La résolution spatiale de la technique permet ainsi de visualiser le degré d'homogénéité des différentes couches composant le système de peinture en fonction de leur composition en pigments, identifiés précédemment. Cette technique permet de qualifier en plus de la composition de la peinture, la répartition spatiale des composants, et ainsi compléter la description et l'analyse de peintures automobiles.

L'analyse de traces laissées par des véhicules dans des cas de délits de fuite montre également que l'utilisation combinée des deux techniques spectroscopiques permet d'apporter des informations de façon comparative, entre des échantillons de véhicules suspects comportant toutes les couches du système de peintures et des traces comportant souvent uniquement les deux couches supérieures (Zięba-Palus & Trzcińska, 2013). La spectroscopie Raman démontre ainsi son application à des traces et son potentiel est d'autant plus grand qu'elle permet d'analyser ces dernières directement sur le support, de façon non destructive. L'étude mentionnée fait part également de la possibilité d'utiliser ces analyses à des fins d'investigation, lorsqu'aucun véhicule suspect n'est amené par d'autres éléments d'enquête et que la création de bases de données Raman de même type que PDQ et EUCAP (qui feront l'objet d'une description détaillée dans les chapitres 6.1 et 6.2 de cette thèse) pourrait aider à la détermination d'une marque, d'un modèle, voire d'une année de production du véhicule à rechercher (Zięba-Palus & Trzcińska, 2013).

Une partie de la recherche dans le domaine se concentre sur l'analyse de pigments spécifiques entrant dans la composition de certains systèmes de peintures automobiles et montrent l'application de la spectroscopie Raman à ces fins (Suzuki, 2014; Zięba-Palus & Michalska, 2014a). De même, des recherches montrent l'importance de la combinaison FTIR et Raman qui est appliquée à la détection de composés toxiques pour l'homme ou l'environnement, entrant dans la composition de peintures automobiles et pouvant ainsi avoir un intérêt forensique (Lan et al., 2013).

Afin de limiter la fluorescence qui masque le signal caractéristique des peintures analysées, plusieurs auteurs s'accordent à dire qu'il est préférable d'utiliser une longueur d'onde d'excitation de 785nm (NIR) plutôt que des lasers visibles (ASTM E30 Committee, 2014; Bell et al., 2005a; Suzuki & Carrabba, 2001; Zięba-Palus & Michalska, 2014a). Une autre technique, appelée « photobleaching », consiste à exposer l'échantillon à analyser au rayonnement laser durant plusieurs minutes avant acquisition (Zięba-Palus & Michalska, 2014b). Cette irradiation avant acquisition peut diminuer la fluorescence masquant le signal provenant de la diffusion Raman. En effet, la fluorescence observée pouvant provenir d'impuretés présentes dans l'échantillon analysé, une exposition prolongée au rayonnement laser permet de limiter le signal de ces contaminants. Or, cette irradiation peut provoquer aussi une forte dégradation de l'échantillon, tout particulièrement si la puissance du rayonnement n'est pas adaptée. Zięba-Palus et Michalska (2014b) démontrent l'utilisation de cette technique afin de pallier à la fluorescence produite par des analyses effectuées à l'aide d'un laser visible (514nm) et montre la répétabilité de leur procédure en vérifiant également la conservation du signal provenant des pigments.

Des recherches parmi les plus récentes (Chen et al., 2015) insistent sur la complémentarité des analyses de peintures automobiles à l'aide des deux types de spectroscopies vibrationnelles (IR et Raman). Chaque technique est utilisée afin de caractériser les composés présents dans les différentes peintures analysées, où la spectroscopie infrarouge est particulièrement appropriée pour détecter le signal provenant de la résine du mélange, et la spectroscopie Raman pour la caractérisation des pigments et matières de charge de la peinture considérée. Cette étude ajoute l'analyse par fluorescence X (XRF) à la complémentarité déjà montré précédemment en analysant les éléments présents dans le mélange constituant les peintures automobiles. Ils utilisent ainsi la XRF comme moyen de confirmation des caractérisations effectuées à l'aide des deux spectroscopies vibrationnelles.

Avec l'application grandissante de méthodes statistiques sur des données chimiques (chimométrie) et le besoin d'explicitier la force d'un lien mis en évidence lors de la comparaison de spectres de peintures automobiles, des modèles probabilistes occupent de plus en plus l'interprétation de ce type de données dans la recherche. C'est ainsi que des études associent l'analyse par spectroscopie Raman avec l'utilisation d'outils chimométriques couplés à une approche bayésienne afin d'interpréter les liens mis en évidence (Martyyna et al., 2015a; Michalska et al., 2015a). Martyyna et al. (2015) ont ainsi appliqué des outils chimométriques afin de traiter le signal provenant d'analyses de peintures par spectroscopie IR et Raman : interpolation, soustraction de la ligne de base, normalisation et réduction de variables. A la suite de quoi, il a été possible d'appliquer une approche bayésienne à travers le calcul de rapports de vraisemblance pour qualifier les comparaisons entre échantillons.

La préparation des échantillons de peintures automobiles dans la littérature forensique peut être différenciée selon deux procédures principales. La première consiste simplement à analyser directement l'échantillon de peinture, sans aucune préparation particulière. La seconde requiert la préparation d'une inclusion de l'éclat de peinture dans une résine, de manière à visualiser les couches du système de peinture. Cette inclusion peut ensuite être analysée directement, ou suite à une coupe (à l'aide d'un microtome) de la section du système de peinture considéré. L'analyse directe des échantillons de peintures automobiles intervient fréquemment lors d'analyses de traces sous la forme d'abrasions récoltées sur des véhicules accidentés (Buzzini et al., 2006; De Gelder et al., 2005; Zięba-Palus & Trzcińska, 2013). Cela permet d'analyser les traces directement sur le support sur lequel elles se situent (carrosserie, pare-chocs des véhicules). Une analyse directe de l'échantillon sans préparation particulière est également mentionnée dans des études ayant examiné des échantillons multicouches, impliquant un signal provenant de la couche de couleur et la couche de vernis simultanément (Massonnet & Stoecklein, 1999c; Michalska et al., 2015b; Suzuki, 2014; Suzuki & Carrabba, 2001; Zięba-Palus & Michalska, 2014a). Finalement, une préparation par inclusion (Zięba-Palus et al., 2011) ou coupe transversale (Chen et al., 2015; De Gelder et al., 2005; Zięba-Palus & Borusiewicz, 2006; Zięba-Palus & Trzcińska, 2013) est mentionnée dans l'analyse de peintures où l'ensemble du système multicouche est considéré.

4 CHIMIOMÉTRIE APPLIQUÉE À LA SPECTROSCOPIE RAMAN

Les dernières études portant sur l'application de la spectroscopie Raman à l'analyse de peintures en criminalistique démontrent le besoin grandissant de pouvoir traiter un nombre important de données dans le but de pouvoir en tirer des informations sur leurs propriétés physico-chimiques et ainsi faciliter le travail du criminaliste. En effet, dans la problématique de l'analyse et la comparaison de peintures automobiles, il a été montré précédemment que les analyses spectroscopiques jouent un rôle dominant dans la caractérisation des différents constituants du mélange en présence. Les spectres ainsi obtenus représentent souvent des milliers de points, qui sont autant d'intensités mesurées pour chaque nombre d'onde pris en considération. Cette multitude d'informations récoltée pour chaque spectre implique une certaine complexité lorsqu'il s'agit de l'exploiter dans le processus complet ACE (Analyse Comparaison Evaluation, décrit précédemment) régissant une expertise forensique. Cette complexité devient d'autant plus grande lorsqu'il s'agit de traiter des milliers de spectres simultanément, comme dans le cas d'une base de données. L'utilisation d'outils chimiométriques s'impose alors pour pallier à cette complexité et faciliter la compréhension de l'information présente.

La spectroscopie Raman, étant similaire en bien des points de vue à la spectroscopie infrarouge, elle profite de la recherche développée pour des outils chimiométriques applicables à la spectroscopie FTIR (Shaver, 2001). En effet, les spectres obtenus par les deux techniques vibrationnelles possèdent des informations tant par la position des pics (nombre d'onde), leur intensité, leur largeur et leur forme. Une grande partie des traitements mathématiques appliqués en infrarouge peuvent donc être transposés à la spectroscopie Raman. Selon Shaver (2001), la chimiométrie peut être définie comme « le procédé par lequel il est possible d'obtenir des informations chimiques sur la base de données » (traduction libre¹). Ceci comprend donc toutes les étapes, des prétraitements, en passant par la calibration, jusqu'aux algorithmes de classification supervisés. Tout ce processus sera décrit dans ses étapes principales dans le présent chapitre, en incluant les recherches dans le domaine de la spectroscopie Raman. Afin de faciliter la compréhension, il est toutefois nécessaire de définir les types d'informations qu'il est possible d'extraire des spectres Raman. On distingue ainsi les données qualitatives des données quantitatives.

L'analyse qualitative d'un spectre Raman revient à déterminer la présence ou l'absence de composés sur la base des bandes Raman présentes (Shaver, 2001). Lorsque l'on est en présence d'un mélange simple de deux composés, cela se révèle peu complexe, mais cela peut être bien plus difficile lorsque l'échantillon analysé est composé d'une multitude de constituants inconnus, comme c'est le cas dans l'analyse de peintures automobiles.

¹ "It is worth mentioning the definition of the term chemometrics [...]: the process of deriving chemical information from data."(Shaver, 2001)

L'analyse quantitative fait référence à la détermination de la quantité d'un composé ou d'une bande Raman dans le mélange analysé. Cela peut se traduire par la détermination de la concentration d'un composé dans un mélange ou encore par la proportion d'une bande / d'un composé par rapport aux autres vibrations/composés présents. Dans le deuxième cas, on parlera d'analyse semi-quantitative, car cela correspond à la détermination de métriques (intensités ou aires de pics, par exemple) relatives. On notera également que les analyses quantitatives ou semi-quantitatives requièrent habituellement une analyse qualitative en combinaison (Shaver, 2001).

Pour répondre à ces questions, la chimiométrie peut ainsi faire appel à des techniques multivariées. Une analyse univariée correspond à l'utilisation d'une seule valeur (paramètre) pour la détermination de la propriété souhaitée, comme par exemple l'utilisation de l'intensité maximale d'un pic pour calculer la concentration d'un composé (Shaver, 2001). Ce type de techniques est tout à fait approprié pour des systèmes simples et connus, ce qui ne correspond pas à la réalité des systèmes de peintures automobiles analysés en criminalistique. Les techniques multivariées, quant à elles, permettent de considérer de multiples variables afin d'en tirer les informations voulues. Ce type d'approche permet ainsi d'utiliser plus d'informations sur la base d'un spectre Raman et augmente grandement la précision et l'exactitude de la détermination souhaitée (Shaver, 2001). Une approche multivariée sera donc appliquée aux différents traitements sur les spectres Raman de cette thèse.

4.1 PRÉTRAITEMENTS

Avant de pouvoir procéder à des analyses multivariées plus complexes, il est essentiel de pouvoir se baser sur des données fiables et récoltées de façon optimale. Les spectres obtenus doivent dès lors suivre une procédure stricte d'acquisition, comprenant également la préparation de l'échantillon à analyser, afin de ne pas répercuter des différences d'acquisition sur les traitements chimiométriques subséquents. De plus, les spectres ainsi mesurés doivent subir des prétraitements mathématiques avant de pouvoir être utilisés dans les différents algorithmes multivariés, afin de garantir qu'ils représentent le mélange à analyser et non des différences dues à l'acquisition elle-même. Afin de maximiser la stabilité et l'exactitude de la réponse Raman, il faut pouvoir limiter les erreurs systématiques et aléatoires propres à la spectroscopie Raman (Shaver, 2001). Les prétraitements les plus communs, permettant de limiter ces erreurs, seront traités dans la suite de ce chapitre.

4.1.1 DÉBRUITAGE (DENOISING) ET LISSAGE

Un spectre Raman comportant un faible signal par nature, il peut présenter une forte part de bruit ne provenant pas du mélange analysé. On distinguera alors des corrections pour le bruit aléatoire et celles concernant les rayons cosmiques (Shaver, 2001).

4.1.1.1 Bruits aléatoires

Lorsque plusieurs analyses Raman (réplica) sont faites sur le même échantillon, la différence entre les spectres obtenus correspond à l'erreur aléatoire produite par la mesure. Ceci est valable pour autant qu'il n'y ait pas de changement de l'échantillon ou des paramètres instrumentaux (Shaver, 2001). La qualité du détecteur utilisé peut fortement influencer ce type de signal parasite provenant du bruit thermique et électrique.

Le bruit quantique (shot noise), comme autre source de bruit aléatoire, est relié à la probabilité d'observer un photon possédant une certaine longueur d'onde, régit par les lois de la physique quantique associées aux photons. Ce bruit, pour un signal à un nombre d'onde donné, peut être approximé à la racine carrée de l'intensité mesurée (Shaver, 2001). Si l'intensité d'un signal à un certain nombre d'onde est de 100 « counts » par exemple, le bruit quantique associé est de l'ordre de 10. Ce bruit peut être exprimé sous la forme du rapport « signal-sur-bruit » (signal-to-noise ratio, SNR). Dans l'exemple cité, le bruit serait de l'ordre de 10% du signal. Il découle de cette approximation, que plus un signal sera élevé, plus son SNR associé sera faible. Il est néanmoins important de noter que cette approximation n'est valable que si le bruit quantique est le seul bruit présent dans le signal (McCreery, 2000c). Le SNR d'un spectre est plus généralement défini par le rapport entre l'intensité moyenne d'un pic et l'écart-type de cette même intensité (McCreery, 2000c).

Différents algorithmes de prétraitement permettent de réduire le signal provenant du bruit aléatoire. Il est néanmoins primordial d'utiliser ces algorithmes avec la plus grande précaution car ceux-ci peuvent entraîner la perte d'informations provenant du signal d'origine. En effet, un signal considéré comme du bruit par ces algorithmes peut correspondre à un signal reproductible et caractéristique de l'échantillon analysé.

Parmi les algorithmes réduisant le bruit aléatoire, il est possible de mentionner la technique « boxcar averaging » (ou « running mean ») qui calcule une moyenne sur la base de points environnant le nombre d'onde considéré, pour tous les nombres d'ondes du domaine spectral souhaité. Ce type d'algorithme procède à un lissage du spectre et peut mener à des distorsions de la forme des pics du spectre et à une diminution de l'intensité des pics (Wehrens, 2011).

Le lissage polynomial de Savitzky-Golay (Savitzky & Golay, 1964) est similaire au précédent, mais effectue un ajustement polynomial sur un nombre de points autour de chaque point du spectre. Il en ressort une fonction ajustée, qui correspond au spectre lissé. Le précédent lissage par calcul de moyennes successives revient à un algorithme de Savitzky-Golay utilisant un polynôme de degré nul comme courbe d'ajustement. L'importance du lissage est définie par le degré du polynôme utilisé pour la courbe d'ajustement, ainsi que le nombre de points pris en considération. Il est possible d'attribuer des poids (coefficients), aux points du voisinage considéré, en fonction de la distance au point central. Ce dernier type d'algorithme est une régression polynomiale locale (Cleveland & Grosse, 1991) implémenté dans la fonction « loess » du logiciel statistique R, qui sera utilisé dans le cadre de cette recherche (Beleites, 2014). La Figure 27 illustre la différence entre les algorithmes de lissage utilisant les moyennes, Savitzky-Golay ou la régression polynomiale locale. L'algorithme de lissage par moyennes présente le désavantage de pouvoir produire un décalage des pics (maxima) par rapport au spectre brut, comme c'est le cas dans l'exemple de la Figure 27 (représenté en bleu). La fonction « loess » implémentée dans le package HyperSpec de R (Beleites, 2014) est préférée à l'algorithme très répandu de Savitzky-Golay (Been et al., 2011; Böcker et al., 2007; Bocklitz et al., 2011; Gabrielsson et al., 2006; Hutsebaut et al., 2005; Nichols et al., 2001; Schulze et al., 2005), car elle offre des performances similaires et inclue une interpolation du spectre traité (Wehrens, 2011).

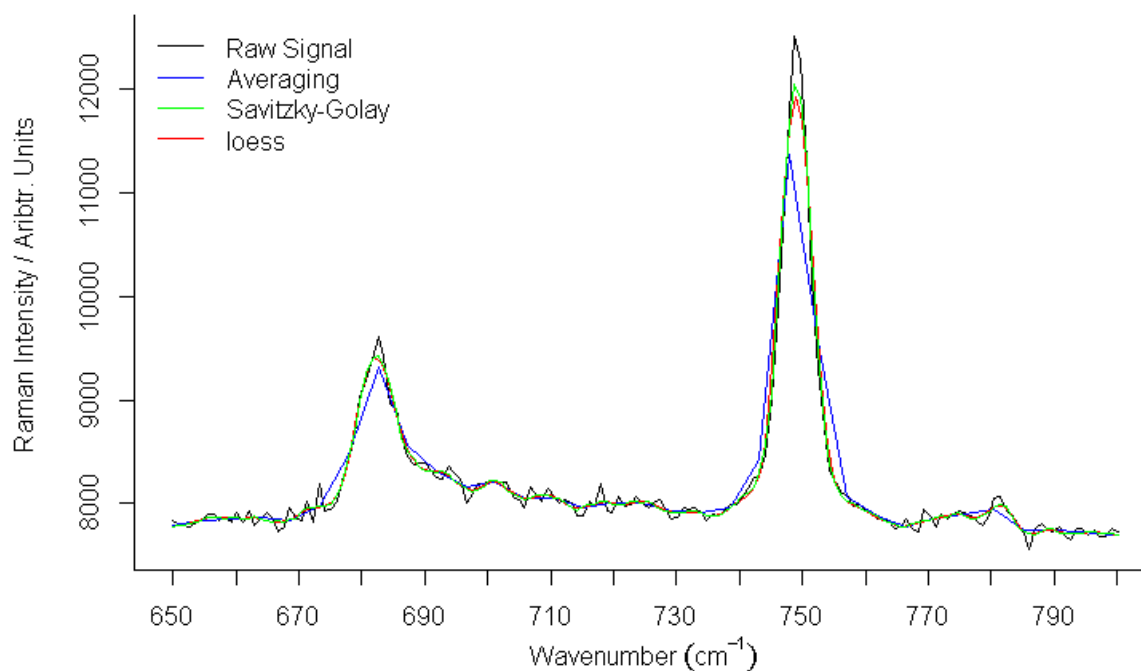


Figure 27 : Application de filtres de lissage sur un signal Raman brut (en noir). L'application de l'algorithme de Savitzky-Golay est présentée en vert (fenêtre de 9pts, degré 3), le lissage par moyennes (fenêtre de 5pts) en bleu et la régression polynomiale locale (loess, span 0.75, interpolation 1cm⁻¹) en rouge.

Il existe également des filtres de Fourier qui utilisent la différence de fréquences entre le bruit aléatoire et le signal, afin de ne sélectionner que les plus faibles fréquences. En effet, le bruit aléatoire est généralement constitué de fluctuations de hautes fréquences, alors que le signal Raman est fait de fluctuations de plus faibles fréquences (Shaver, 2001). La transformée de Fourier décompose ainsi le signal en sommes de cosinus et de sinus dans un ordre de fréquences croissantes. Son inconvénient, selon Shaver (2001), réside dans le fait que des pics très étroits peuvent être retirés du signal par erreur et des distorsions de pics peuvent également survenir. Finalement, des filtres par transformée en ondelettes (wavelet transform) permettent de limiter la distorsion de pics (Mittermayr et al., 1996). Ces filtres fonctionnent selon un principe proche de la transformée de Fourier, en remplaçant les fonctions sinus et cosinus par une gamme de fonctions de base (les ondelettes).

4.1.1.2 Rayons cosmiques

Les rayons cosmiques sont un autre type de bruit ne provenant pas du signal Raman de l'échantillon et pouvant apparaître de façon aléatoire sur les spectres. Les détecteurs CCD sont en effet très sensibles aux rayons hautement énergétiques (McCreery, 2000b), qui peuvent provenir d'une source extra-terrestre (cosmique) mais également d'une radiation dans l'environnement du laboratoire ou encore du CCD lui-même. Ce rayonnement se produit de manière totalement aléatoire sur un ou un faible nombre de pixels du capteur, provoquant un pic très étroit et de très forte intensité sur le spectre Raman mesuré (Shaver, 2001), comme l'illustre la Figure 28.

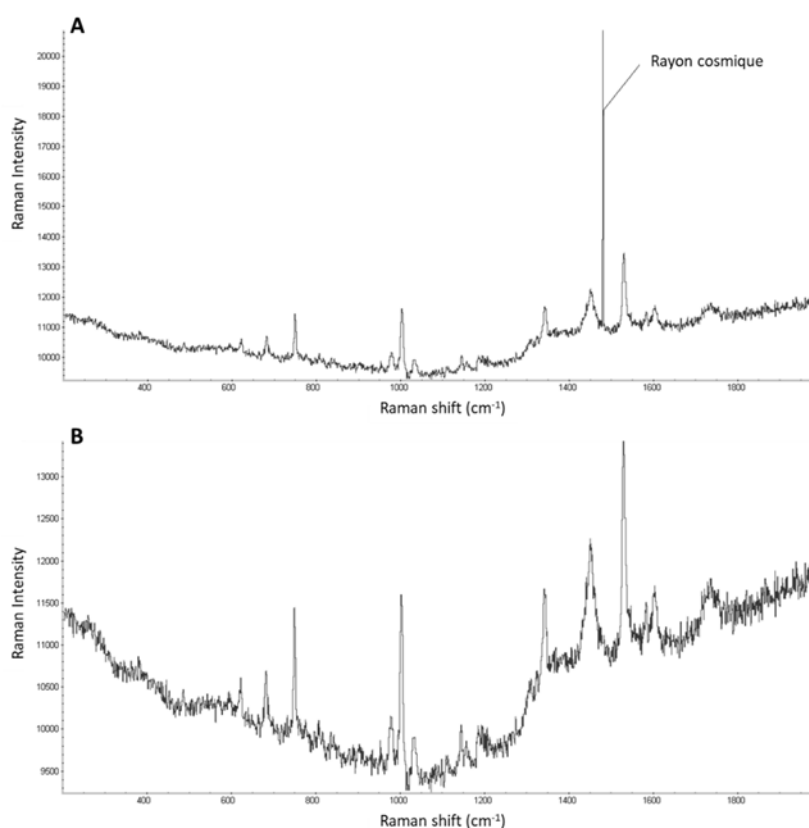


Figure 28 : Exemple d'un rayon cosmique sur un spectre Raman. Le spectre a) comportant un rayon cosmique illustre comment cela peut masquer le signal Raman, présenté après correction sur le spectre b).

Plusieurs techniques ont été développées afin d'éliminer ce type de rayonnement du signal Raman. La plus facile et la plus répandue utilise l'aspect aléatoire du phénomène et sa forte intensité. Il s'agit d'effectuer un réplica du spectre mesuré et de le soustraire au précédent.

Pour autant qu'il n'y ait pas de changement de l'échantillon ou des paramètres instrumentaux, les rayons cosmiques sont détectés lorsqu'il y a une forte différence d'intensité entre les deux mesures, et ne prend en considération que la valeur la plus petite (le spectre ne présentant pas de rayon cosmique à cet endroit), afin d'éliminer le signal parasite (Shaver, 2001). Les logiciels commerciaux des instruments sur le marché implémentent cet algorithme comme option lors de l'acquisition d'un spectre. Le logiciel « Wire 3.4 » de Renishaw le propose et il sera utilisé dans le cadre de cette recherche, avec une vérification visuelle pour chaque spectre mesuré. Si des rayons cosmiques sont toujours présents, ils seront enlevés manuellement (effacé en remplaçant par une ligne à l'endroit du rayon cosmique).

4.1.2 CORRECTION DE LIGNE DE BASE / BRUIT DE FOND (BACKGROUND)

Le bruit de fond est également un signal qui ne provient pas de la diffusion Raman de l'échantillon analysé et qui peut masquer ce dernier. Cela peut provenir de la luminescence de l'échantillon ou des optiques de l'instrument, mais aussi de lumière parasite de diffusion Rayleigh non filtrée ou de réflexion des optiques, voire de la lumière ambiante du laboratoire (McCreery, 2000c; Shaver, 2001).

En fonction de la source de ce bruit de fond, il est possible de le réduire en changeant la longueur d'onde d'excitation du laser (réduisant le background provenant de la fluorescence) ou en modifiant la préparation de l'échantillon. Un exemple tiré d'un ouvrage de référence (Shaver, 2001) permet de se rendre compte comment ce background peut diminuer le SNR d'un spectre et ainsi rendre plus difficile son interprétation et son utilisation à travers des outils chimiométriques. S'il on imagine un spectre présentant un pic ayant une intensité de 400 counts, et que seul le bruit quantique est pris en considération, l'approximation du bruit quantique nous donne :

déviati on standard du bruit = $\sqrt{400} = 20 \rightarrow SNR = 20$ (5% du signal provient du bruit).

Pour le même spectre, en assumant un background de l'ordre de 4500 counts (ligne de base >0), on obtient :

déviati on standard du bruit = $\sqrt{4900} = 70 \rightarrow SNR = \frac{400}{70} \cong 6$ (17.5% du signal provient du bruit)

On remarque à l'aide de cet exemple, que l'addition du background diminue fortement le SNR. Ceci démontre également que même si la ligne de base peut être corrigée, celle-ci correspondant à la structure générale du background, le bruit quantique associé restera une composante du spectre et diminuera le SNR de ce dernier. C'est pourquoi, lorsque le background est trop élevé, une correction de ligne de base même idéale ne parviendra pas à augmenter le SNR. Une des seules possibilités (en omettant volontairement d'aborder les techniques SERS qui ne sont pas l'objet de cette recherche) est d'augmenter la combinaison « signal + background », en utilisant par exemple des temps d'acquisition plus grands (McCreery, 2000c) ou une puissance du laser incident plus importante.

L'équation du rapport signal-sur-bruit, en prenant en compte le background et en négligeant le bruit provenant du détecteur, devient (McCreery, 2000c) :

$$SNR = \frac{S}{\sqrt{\sigma_S^2 + \sigma_B^2}} \quad \begin{cases} \sigma_S = \sqrt{S} \\ \sigma_B = \sqrt{B} \end{cases}$$

Où S est le signal Raman (hauteur du pic considéré, sans la ligne de base), σ_S est l'écart-type provenant du bruit quantique (shot noise) et σ_B l'écart-type provenant du background ayant une intensité B.

Le Tableau 6 démontre avec des exemples l'influence du background sur le SNR du spectre, ainsi que l'amélioration du SNR en augmentant à la fois le background et le signal.

Tableau 6 : exemple de l'évolution du SNR en fonction de différentes valeurs de signal et de background

SIGNAL (S)	σ_s	BACKGROUND (B)	σ_B	BRUIT TOTAL	SNR
400	20	0	0	20	20
400	20	4500	67	70	6
4000	63	45000	212	221	18

Une correction de ligne de base ne permettra donc pas d'améliorer le SNR d'un spectre, mais servira uniquement à mieux distinguer les informations présentes et également afin de permettre une comparaison entre des spectres mesurés sur différentes configurations, comme lors de l'utilisation d'une base de données. En effet, le background ne provient pas uniquement de l'échantillon en question mais également des optiques et plus généralement du spectromètre utilisé. Ainsi, en corrigeant les spectres de leur ligne de base, cela permet d'éviter d'observer des différences dues à l'instrumentation et non aux échantillons eux-mêmes (McCreery et al., 1998).

Lorsque la source du background ne peut être connue ou qu'il varie, des approximations peuvent être faites sur la base de la forme de la ligne de base. Il s'agit dès lors d'ajuster une courbe sous le spectre, afin de correspondre au mieux à la ligne de base sur l'entier du domaine spectral. La fonction de cette courbe ajustée permet ensuite de soustraire la ligne de base au spectre considéré. Cet ajustement peut se faire à l'aide de différents algorithmes, tels l'ajustement polynomial, linéaire ou à l'aide de « splines ».

Comme mentionner dans les traitements de débruitage (denoising), il est également possible de traiter le background à l'aide de dérivées de Savitzky-Golay. L'inconvénient réside dans le fait que la transformation en dérivées risque d'ajouter du bruit au signal, même si l'algorithme de Savitzky-Golay permet de limiter cet effet. Des filtres de Fourier existent également pour traiter le background. Ces derniers partent du postulat que le background possède une fréquence inférieure au signal. De même que pour le débruitage, ces algorithmes peuvent retirer des informations provenant du signal Raman par erreur. Ce dernier type de filtre ne sera ainsi pas utilisé dans le cadre de cette recherche.

Un algorithme d'ajustement polynomial modifié peut aussi être utilisé afin de traiter le background de spectres (Lieber & Mahadevan-Jansen, 2003) et sera évalué en regard d'un traitement de dérivée de Savitzky-Golay, afin d'appliquer le prétraitement le plus approprié aux données de cette thèse. Cet algorithme se base sur un ajustement par moindres carrés de manière itérative en enlevant les pics du signal afin de maximiser l'ajustement uniquement sur la ligne de base du spectre. Il a l'avantage d'être totalement automatisé, ne réclamant pas la sélection de points du spectre à traiter par l'utilisateur, comme le font d'autres algorithmes d'ajustement polynomial. Le traitement se fait ainsi sur l'entier du spectre, avec comme seul paramètre à choisir, le degré de la fonction polynomiale. Il est important de limiter un maximum l'intervention de l'opérateur afin de minimiser la variabilité induite par ce dernier. De plus, il est primordial d'utiliser un traitement uniforme sur tous les spectres, afin de ne pas observer des variations entre les spectres dues aux prétraitements employés, plutôt qu'aux réelles différences entre les échantillons. La Figure 29 illustre l'algorithme « modpolyfit » disponible sur le package « baseline » (Liland et al., 2015) du logiciel libre R.

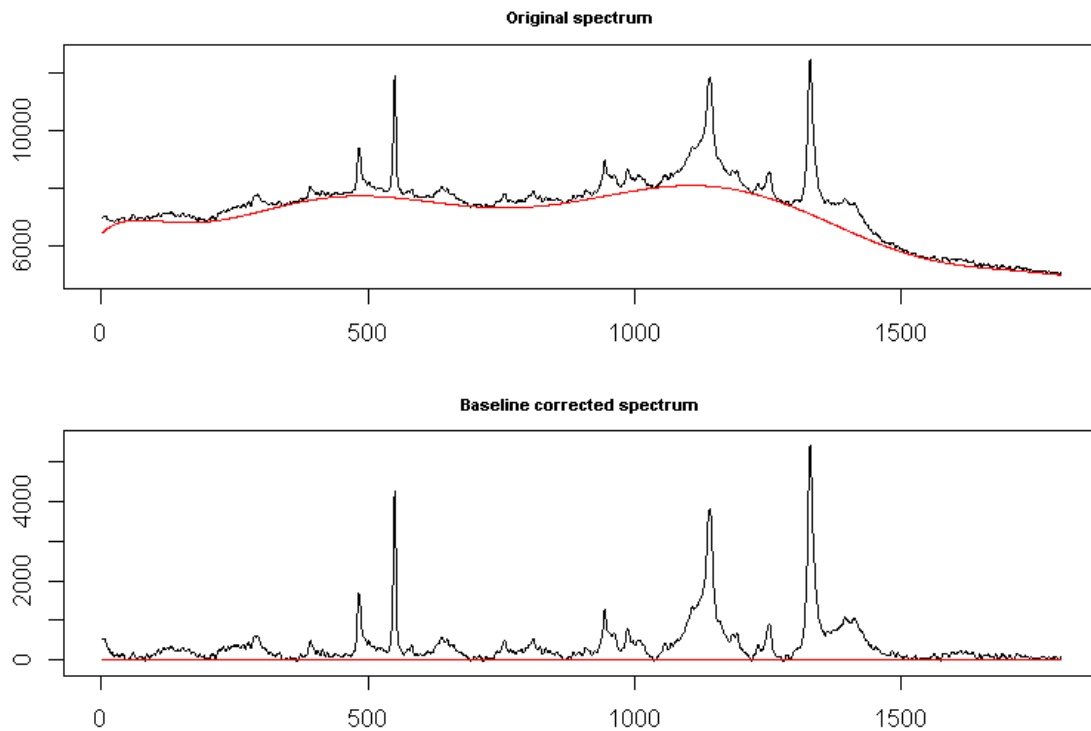


Figure 29 : Illustration du traitement de ligne de base "modpolyfit" (disponible dans le package `baseline` de R) sur un spectre Raman de peinture, avec un polynôme de degré 9. La courbe ajustée est présentée en rouge sous le spectre. Le spectre original est présenté en haut de la figure, le spectre dont la ligne de base a été soustraite est présenté en bas.

4.1.3 NORMALISATION

Finalement, les spectres Raman doivent être normalisés, avant de pouvoir être utilisés dans les outils chimiométriques décrits plus loin. En effet, comme décrit précédemment, l'intensité du signal sur un spectre Raman est exprimée en « counts » qui correspondent au nombre de photons détectés pour chaque nombre d'onde considéré. Comme cela est relié aux propriétés de l'instrumentation utilisée, cette unité est considérée comme arbitraire. Par exemple, une variation de l'intensité du laser incident produira une variation de l'intensité Raman observée sur un spectre, tout comme les variations dues à l'inhomogénéité de l'échantillon lui-même (densité, absorptivité, indice de réfraction, etc.) qui vont également influencer le volume d'interaction et donc l'intensité détectée (Shaver, 2001).

Afin de pouvoir néanmoins comparer les valeurs d'intensité de spectres Raman, une étape de normalisation de cette échelle est nécessaire. Pour ce faire, différentes approches sont possibles : une normalisation par rapport à l'aire totale, par rapport à un pic de référence interne à l'échantillon ou encore par la valeur maximale d'intensité, pour n'en citer que quelques-unes des plus courantes.

Une normalisation par un standard externe fera l'objet d'un prochain chapitre traitant de la calibration de l'instrument qui sera appliquée dans cette recherche. Cette technique permet de normaliser l'intensité observée en fonction de la réponse de l'instrument sur un matériau de fluorescence connue et modélisée par une courbe standardisée. Ceci permet de limiter la variabilité provenant de l'instrumentation, mais ne palie pas aux variations citées précédemment et spécialement à celles concernant l'échantillon analysé. Pour ce faire deux types de normalisations sont fréquemment employés : la normalisation MSC (multiplicative scatter correction) qui utilise un spectre de référence (souvent la moyenne du set de calibration) pour normaliser sur la base d'ajustement avec le spectre considéré (Shaver, 2001), et la normalisation SNV (standard normal variate). Celle-ci calcule pour chaque spectre individuel la moyenne et l'écart-type de toutes les valeurs d'intensité. Pour chaque intensité, la moyenne est soustraite puis divisé par l'écart-type. Cela peut s'exprimer sous cette forme (Barnes et al., 1989):

$$SNV(y_i) = \frac{y_i - \bar{y}}{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n - 1}}}$$

Où i est en l'occurrence le nombre d'onde considéré, y_i est la valeur de l'intensité à la position i , \bar{y} est la moyenne des valeurs de y_i et n est le nombre total de variables (nombres d'onde) du spectre. Le spectre ainsi normalisé, ses variables dévient de la moyenne selon une distribution normale et avec une variance de 1. La Figure 30 illustre une normalisation SNV appliquée à des spectres Raman de peintures automobiles. Ces spectres ont préalablement été prétraités à l'aide des différents algorithmes présentés auparavant. Après normalisation, la variation entre les spectres du même échantillon est diminuée, ce qui est normalement attendu pour des analyses du même objet sous les mêmes conditions.

Cette étape de normalisation est importante car elle permet de limiter les erreurs aléatoires non spécifiques à l'échantillon analysé, mais aussi car elle permet de donner un poids équivalent à toutes les mesures qui seront représentées dans la variance totale analysée par les différents outils chimiométriques appliqués par la suite.

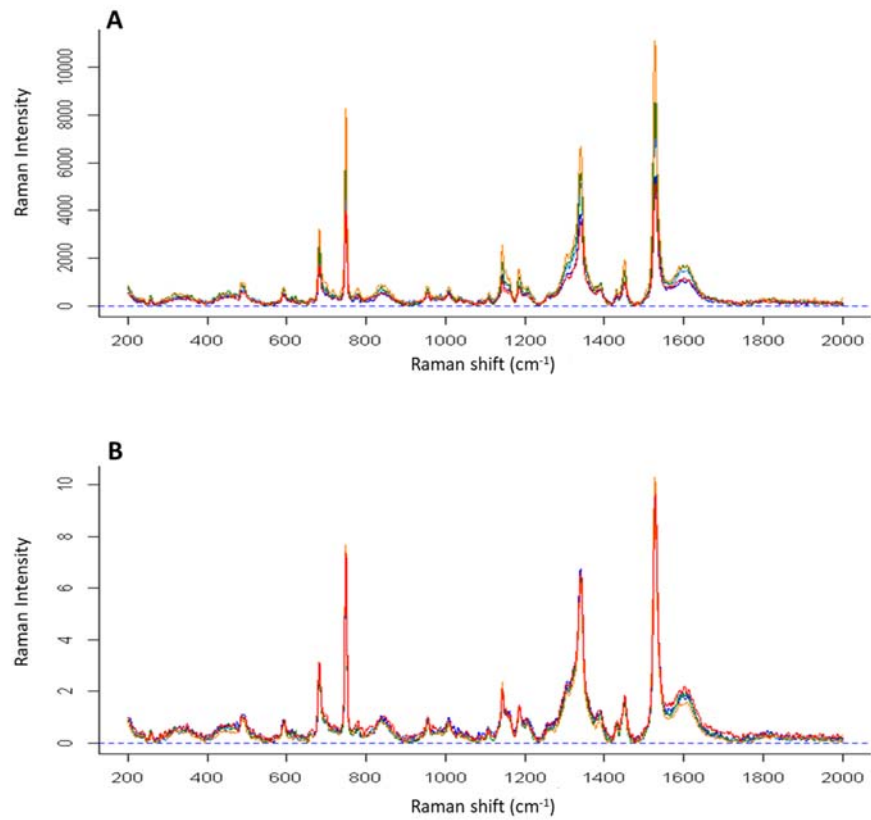


Figure 30 : spectres Raman de peintures automobiles avant (a) et après (b) normalisation de type SNV

4.2 OUTILS EXPLORATOIRES NON SUPERVISÉS

Avant de pouvoir classer des échantillons en fonction de leur composition chimique ou de leur provenance, il est impératif d'observer la structure des données afin d'évaluer la variation au sein de la population analysée et de déterminer si la technique chimique permet en effet de séparer les échantillons entre eux.

Si l'on désire observer la variation entre des échantillons pour chaque variable (nombre d'onde) d'un spectre Raman, qui peut être constitué de plus de 2'000 variables, il faudrait être capable de visualiser en 2'000 dimensions. Cela n'est pas aisé et c'est pourquoi on a souvent recourt à une étape de réduction de variables. Il peut s'agir de sélectionner certains nombres d'onde d'intérêt ou d'utiliser des algorithmes facilitant le procédé. Dans le cas où il n'est pas possible de sélectionner des variables en particulier, comme c'est souvent le cas dans l'analyse de mélanges de composés inconnus en spectroscopie, une analyse en composantes principales (PCA- principal component analysis) peut permettre de réduire les variables.

Dans le cas d'une réduction par sélection des variables d'intérêt, la variance totale des spectres considérés n'est pas conservée et seule l'information donnée par ces variables permet de différencier des spectres. L'analyse en composantes principales permet quant à elle de réduire le nombre de variables tout en conservant le maximum de variance totale expliquée dans les premières composantes principales.

Afin d'expliquer l'algorithme de la PCA, assumons une population de voitures comportant des dimensions différentes. La méthode analytique à disposition permet de mesurer uniquement la longueur et la largeur des voitures, qui sont les deux uniques variables prises en considération pour faciliter la compréhension. La Figure 31 illustre la répartition des voitures sur un système d'axe (en noir) représentant la largeur du véhicule en fonction de sa longueur.

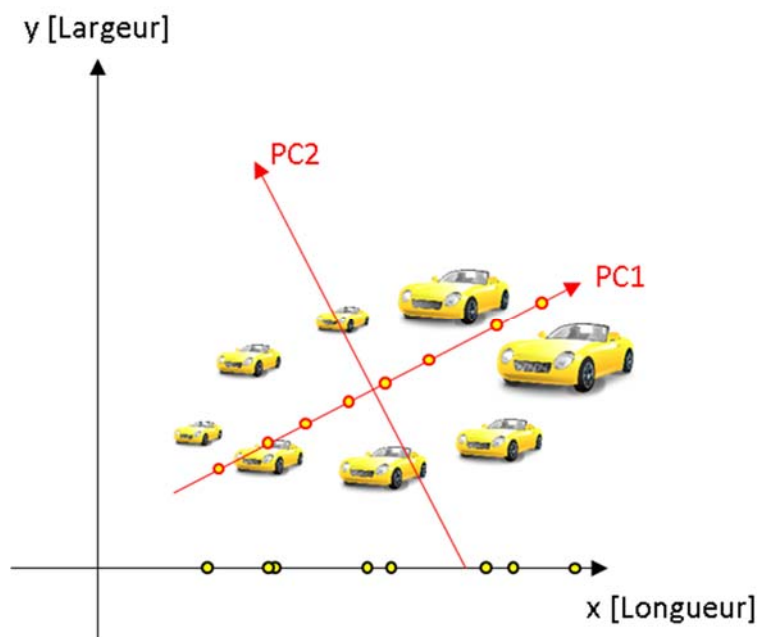


Figure 31 : Exemple de changement d'axes par une analyse en composante principale. Le nouveau système d'axe correspondant aux composantes principales (PC1 et PC2) sont représentées en rouge. La projection des points (correspondant à l'échantillon de voitures de différentes tailles) est représentée sur l'axe x et PC1 à l'aide de points de couleur jaune.

Si on projette le nuage de points sur l'axe de la longueur (x), il est possible de mesurer la variance associée à cet axe. En l'occurrence, la répartition des projections sur cet axe, ne permet pas de distinguer facilement toutes les voitures (points jaunes sur l'axe x). L'analyse par composantes principales va déterminer un nouvel axe, pour lequel la variance expliquée est maximale (les points des projections sont répartis afin de distinguer un maximum les voitures considérées).

Les nouveaux axes sont dans la direction des vecteurs propres de la matrice de données. Pour chaque vecteur propre (ou nouvel axe), une valeur propre est associée, qui est liée à la variance expliquée par la projection des points sur ce nouvel axe (points jaunes sur l'axe PC1). Le nombre de vecteurs propres, et donc de valeurs propres, est égal au nombre de variables ou d'analyses (lorsque le nombre d'analyses est inférieur au nombre de variables) de la matrice de données. Dans l'exemple ci-dessus, il existe donc 2 vecteurs propres avec leur valeur propre associée. Cette projection dans un nouveau système d'axe a ceci d'intéressant qu'elle maximise la variance expliquée dans les premières composantes principales. Ainsi, l'axe de la première composante principale (PC1) correspond au vecteur propre ayant la plus grande valeur propre, et ainsi de suite pour les composantes principales suivantes, qui sont orthogonales entre elles et donc indépendantes (Adams, 2004a).

Appliquée à des spectres Raman où chaque nombre d'onde (Raman shift) est une variable pour laquelle une valeur d'intensité est mesurée, cela permet de réduire des milliers de variables à seulement une dizaine de variables plus facilement représentables. Dans ce nouveau système d'axes, chaque point (appelé score) correspond à un spectre Raman. Les composantes principales sont ainsi une combinaison linéaire des variables de départ, de façon à représenter un maximum de la variance totale expliquée dans les premières composantes principales. Ce type de représentation par réduction de variables permet de visualiser la dispersion des données et en déduire des groupes. En effet, il découle de cet algorithme que des spectres similaires devraient avoir des scores comparables pour les composantes principales considérées et donc former un groupe de points (Shaver, 2001).

Il est important de noter qu'il ne s'agit pas d'un outil de classification, mais uniquement d'un outil exploratoire de représentation par réduction de variables, permettant de visualiser la structure globale de données complexes. L'étape de classification peut se faire après une PCA, soit de manière subjective par un opérateur en fonction des groupes de points qu'il observe, soit par l'application d'un nouvel algorithme de classification supervisé. La PCA est un algorithme non supervisé, dans le sens où il ne requiert aucune connaissance préalable sur les groupes présents au sein des données analysées (Adams, 2004b).

Les coefficients attribués pour chaque variable dans les combinaisons linéaires construisant les composantes principales sont appelés poids ou « loadings » (donnés par les vecteurs propres). Ces poids permettent d'étudier quelles variables de départ (Raman shift) ont le plus d'importance dans les composantes principales. Ceci donne la possibilité de vérifier que les distributions observées sur les représentations de scores peuvent être reliées à des informations chimiques (par exemple la présence d'une bande particulière sur le spectre Raman). Finalement, comme les premières composantes principales représentent un maximum de la variance total expliquée, il est alors également possible de déterminer quelles bandes Raman ont le plus d'importance dans la séparation des échantillons analysés en étudiant les poids des premières composantes principales (Adams, 2004a).

Il existe également des méthodes de clustering (ou de regroupement) qui font aussi partie des techniques exploratoires non supervisées. Ces algorithmes transforment d'abord les données des échantillons en mesures de similarité ou de distance entre échantillons. Ils minimisent ensuite l'intra-variabilité au sein des clusters, tout en maximisant l'inter-variabilité entre les différents clusters (Adams, 2004b). L'analyse par clustering hiérarchique (HCA – Hierarchical Clustering Analysis) peut procéder de manière agglomérative, à partir des analyses séparées en effectuant des calculs de similarité ou de distance afin de constituer des groupes entre les spectres les plus proches. Le processus est itératif, jusqu'à ce que tous les spectres soient liés en groupes en fonction de la similarité ou de la distance. Il existe aussi des HCA de type divisive qui commence le processus itératif à partir de l'entière des données jusqu'aux analyses séparées. Cela permet de visualiser la structure des données sous la forme d'un dendrogramme (arbre) représentant les groupes formés en fonction de la métrique choisie, comme illustré sur la Figure 32.

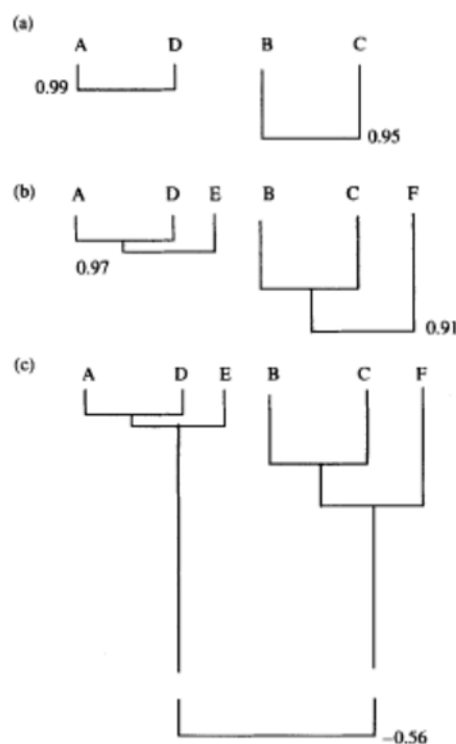


Figure 32 : Représentation du processus d'une analyse par clustering hiérarchique (HCA), tiré de (Adams, 2004b). Les figures a) à c) représentent les différentes étapes d'un algorithme HCA avec le coefficient de corrélation comme métrique de similarité.

Parmi les mesures de similarités, la plus courante est le coefficient de corrélation. Cette mesure peut être inadéquate dans certains cas, car elle prend en compte uniquement la colinéarité entre échantillons et non des relations non-linéaires, ni des différences d'intensité absolue (Adams, 2004b). En fonction des données à traiter, certaines mesures de distance seront plus appropriées. La distance Euclidienne est la plus répandue d'entre elles. Elle est tout à fait adaptée pour traiter des données de concentrations (indépendantes) de variables, mais ne serait pas adéquate pour traiter des données spectroscopiques, sauf si ces dernières ont été normalisées. Le choix de métrique dépend donc du type de données à analyser ainsi que les prétraitements qu'elles ont subi, il est donc recommandé de tester différentes métriques dans une analyse par clustering (Adams, 2004b). Il faut noter qu'il est possible de combiner les deux techniques exploratoires décrites ci-dessus (PCA et HCA), en utilisant les scores de composantes principales de la PCA comme données introduites dans l'algorithme HCA.

La PCA peut agir dès lors comme un prétraitement supplémentaire avant une HCA afin de réduire la dimensionnalité.

La minimisation de l'intra-variabilité présentée précédemment est suivie par une maximisation de l'inter-variabilité. Ceci est effectué en mesurant des distances entre les clusters construits. Il existe une grande variété de méthodes associées à la mesure de distance entre clusters, dont les principales sont résumées ci-dessous (Adams, 2004b):

- Méthode du voisin le plus proche (nearest-neighbour ou single linkage) : détermine la distance minimale entre les objets du nouveau groupe formé et l'objet considéré.
- Méthode du voisin le plus éloigné (furthest-neighbour ou complete linkage) : détermine la distance maximale entre les objets du nouveau groupe formé et l'objet considéré.
- Méthode de Ward : détermine un centroïde (barycentre) entre tous les clusters formés (deux à deux) et calcul la distance entre ce point et l'objet considéré. Cette technique est considérée comme favorisant la création de petits groupes.

Un autre type de clustering très répandue est la méthode K-means qui est une technique d'optimisation de la somme des carrés des distances intra-clusters. Cela signifie que l'algorithme forme un certain nombre k de clusters et les modifie en déplaçant les objets de clusters jusqu'à ce qu'un optimum de distance intra-clusters soit atteint (Adams, 2004b). L'algorithme fuzzy clustering peut aussi être cité, fonctionnant sur le même principe que k-means mais en attribuant des poids aux objets en fonction de leur probabilité d'appartenir au cluster dans lequel ils sont attribués. Ces méthodes, bien que répandues demandent à l'opérateur d'introduire un nombre de clusters a priori (k), ce qui n'est pas considéré comme une technique non-supervisée et ne seront dès lors pas utilisées dans ce sens.

4.3 OUTILS DE CLASSIFICATION SUPERVISÉS

Une fois la structure des données mise en évidence à l'aide des techniques exploratoires non-supervisées, des groupements naturels peuvent être observés. Il est alors possible de classer les données par groupes sur la base des structures déterminées par les analyses exploratoires. Néanmoins, afin de limiter la subjectivité de tels classements basés par exemple uniquement sur la visualisation d'un opérateur, il est souhaitable d'automatiser le procédé de classification à l'aide d'algorithmes supervisés. Pour y parvenir, il faut faire appel à des échantillons de données dont les classes sont connues, c'est pourquoi ces algorithmes sont dits supervisés.

Les classes peuvent être des variables qualitatives ou quantitatives (discrètes, nominales ou continues). Les variables contenues dans les données à traiter sont les variables explicatives, alors que les variables de classes (ou de prédiction) sont les variables à expliquer. En fonction du type de variables explicatives et de variables à expliquer, différents algorithmes seront adaptés.

Dans le cas des données spectroscopiques de cette recherche, les variables explicatives sont continues et quantitatives (intensités pour chaque nombre d'onde). Après l'application d'une analyse en composantes principales dans l'étude exploratoire de la structure des données, il est aussi possible d'appliquer un algorithme de classification sur la base des scores de la PCA à la place de l'entièreté des variables de départ. Dans ce cas, les variables explicatives sont également continues et quantitatives. Les variables à expliquer dépendent du type de classement que l'on souhaite obtenir. Cette recherche vise à étudier les données spectroscopiques de peintures automobiles. Dès lors, les groupements d'intérêts peuvent être définis par la couleur, la marque, le modèle, voire l'année de production du véhicule dont le système de peinture analysé est issu.

A la suite de ces considérations, les algorithmes principaux adaptés à l'analyse de ce type de données dans le but d'une classification par marque de véhicule seront présentés dans ce chapitre. Le but de ces techniques sera d'être capable de déterminer la classe (marque de véhicule) à laquelle appartient une peinture automobile inconnue, décrite par ses spectres Raman et infrarouge de la couche de couleur du système, au sein des classes (marques de véhicules) définies par la création du modèle de classification.

4.3.1 QUADRATIC DISCRIMINANT ANALYSIS (QDA)

Parmi les techniques de classification supervisées, certaines sont basées sur la détermination de fonction discriminantes afin de séparer les groupes (classes). La QDA fonctionne sur ce principe en utilisant les probabilités associées au théorème de Bayes (Adams, 2004c). Ce dernier permet d'exprimer la probabilité d'observer le résultat d'une analyse (défini par les variables de départ) en sachant l'appartenance de l'échantillon analysé à une classe ou à une autre. Ecrit sous forme algébrique cela revient à calculer $P(x|G(A))$ et $P(x|G(B))$, où x correspond aux valeurs des variables de l'analyse de l'échantillon x , et $G(A)$ et $G(B)$ expriment l'appartenance de l'échantillon x au groupe A ou au groupe B, respectivement. Il serait possible de d'estimer ces probabilités en analysant un très grand nombre d'échantillons pour chacune des classes, mais la QDA simplifie le problème en présupposant une distribution normale des variables (Adams, 2004c). Sur cette base, il est possible de définir des fonctions discriminantes pour chacun des groupes, qui correspondent à des fonctions quadratiques séparant les groupes entre eux, comme illustré dans la Figure 33. Les groupes peuvent avoir des matrices de covariance différentes (hétéroscédastiques), la seule contrainte du modèle étant qu'ils aient une distribution normale.

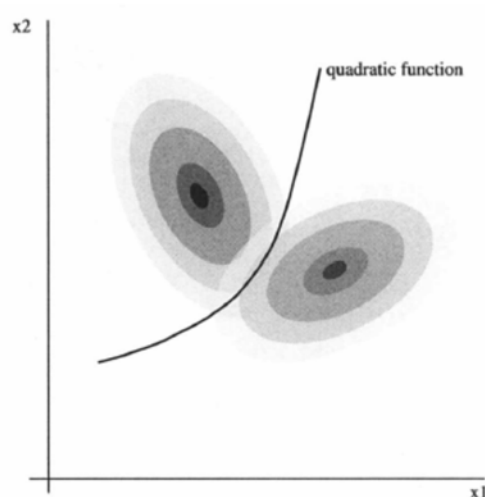


Figure 33 : illustration de la séparation par une fonction discriminante quadratique, entre deux groupes bivariés ayant une distribution normale. Figure tirée de (Adams, 2004c)

Les fonctions quadratiques discriminantes séparant les différentes classes sont déterminées à l'aide d'échantillon du set d'entraînement, correspondant à des analyses pour lesquelles l'appartenance aux différentes classes est connue. Un set de validation permet ensuite d'optimiser le modèle créé, avec l'utilisation d'autres analyses dont les classes sont connues. Enfin, un set de test permet d'évaluer l'efficacité du modèle. Un échantillon inconnu peut ensuite être classé en fonction des variables analytiques de départ introduites dans les fonctions discriminantes quadratiques des classes définies par le modèle.

4.3.2 LINEAR DISCRIMINANT ANALYSIS (LDA)

Une simplification du modèle QDA, décrit précédemment, permet d'introduire des classifications de type LDA. L'algorithme fonctionne de la même manière qu'une QDA avec une contrainte supplémentaire : les matrices de covariance des classes sont considérées équivalentes. Cela revient à dire que les corrélations entre variables sont indépendantes du groupe auquel les objets appartiennent (Adams, 2004c). Avec cette simplification, les fonctions discriminantes quadratiques deviennent des fonctions linéaires, séparant les classes entre elles, comme le montre la Figure 34. Il faut noter également que des combinaisons linéaires des variables de départ peuvent donner de meilleurs résultats que l'utilisation directe des variables de départ. Une PCA comme prétraitement peut donc être souvent employé avant de telles classifications.

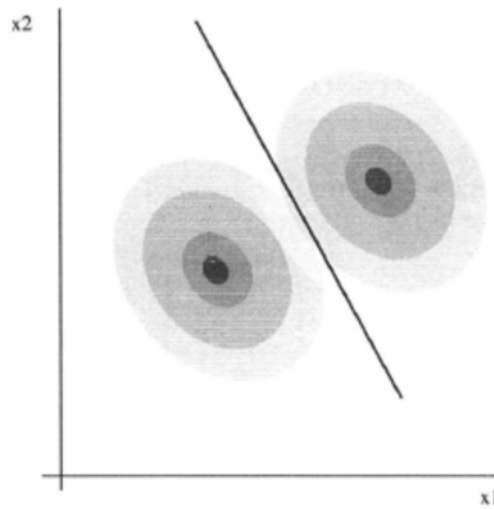


Figure 34 : Exemple d'une fonction discriminante linéaire séparant deux classes de données bivariées possédant la même matrice de covariance et ayant une distribution normale. Figure tirée de (Adams, 2004c).

4.3.3 K-NEAREST NEIGHBOR (K-NN)

Il s'agit d'un des outils de classification les plus simples. Pour chaque nouvel objet à classer, la distance avec les objets déjà classés est déterminée (habituellement à l'aide de la distance Euclidienne). La classe du nouvel objet est ensuite déterminée en fonction de la majorité des k objets provenant d'une classe au voisinage (à la plus petite distance) du nouvel élément. Par exemple si $k=5$, la classe de 5 objets environnants (les plus proches) est déterminée et la classe majoritaire dans ce voisinage décidera de la classe du nouvel élément. L'inconvénient de cette technique de classification réside dans le choix de la distance et du nombre k , afin d'obtenir la meilleure classification (si k est trop petit, le modèle perd en fiabilité et si k est trop grand, il perd en précision). De plus, comme le voisinage est à chaque fois considéré pour chaque nouvelle entrée, l'entier des données est utilisé dans l'algorithme, ce qui le rend dépendant d'une grande puissance de calcul pour un nombre de données important ainsi qu'une mémoire importante. Un exemple illustré de cette technique est donné par la Figure 35, qui illustre l'utilisation d'un algorithme de classification k-NN pour une valeur de $k=3$. L'avantage de cet algorithme est qu'il ne réclame pas des applications itératives, comme d'autres techniques de classification binaires et permet de gérer toutes les classes en une seule opération.

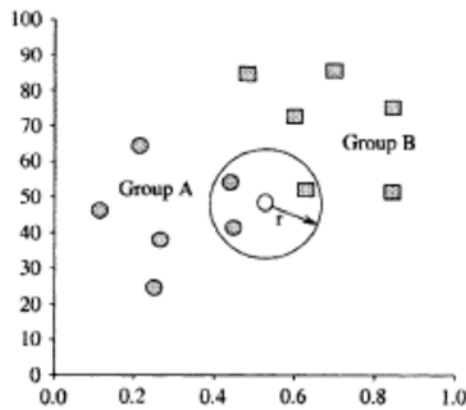


Figure 35 : Représentation de l'algorithme K-NN avec $k=3$, tirée de (Adams, 2004c). L'échantillon inconnu est noté d'un rond blanc, alors que les échantillons des classes A et B déjà définies sont notés avec des ronds et des carrés pleins, respectivement. Le rayon r autour de l'échantillon inconnu représente le voisinage de ce dernier (les trois plus petites distances aux autres objets). La majorité du voisinage appartient au groupe A, l'échantillon inconnu sera donc classé dans ce groupe.

4.3.4 PARTIAL LEAST SQUARE – DISCRIMINANT ANALYSIS (PLS-DA)

Cette technique, d'abord créée pour des régressions multivariées (PLS) et non dans une optique de classification, utilise une réduction de variables par la recherche de variables latentes orthogonales (indépendantes) expliquant le modèle. Là où la PCA tente de réduire le nombre de variable en maximisant la variance expliquée pour les variables de départ uniquement, la PLS réduit le nombre de variable en maximisant la covariance entre la matrice de données de départ et la matrice de réponses du modèle de classification (Wehrens, 2011). Des variables latentes sont ainsi déterminées à la fois pour la matrice de données de départ que pour la matrice des réponses. Les variables latentes des données sont ensuite utilisées pour prédire les variables latentes des réponses. Finalement, ces dernières permettent de prédire les réponses (classes). Le pourcentage de variance totale est optimisé entre la matrice des données de départ et la matrice des réponses. Les premières variables latentes représentent ainsi un maximum de la variance des variables de départ et des variables réponses. La Figure 36 schématise l'algorithme PLS et démontre la différence entre une PCA et la PLS.

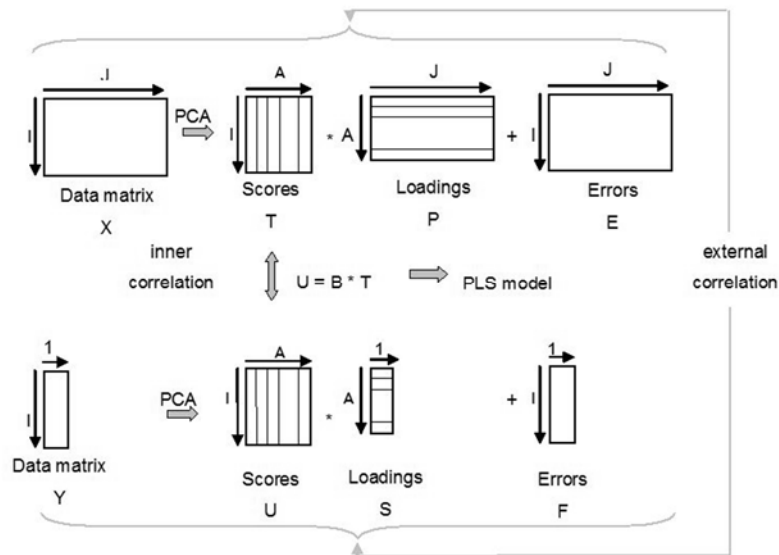


Figure 36 : Schématisation du processus PLS. Les matrices X et Y correspondent respectivement aux données de départ et aux réponses (classes) du modèle. Les matrices T et U correspondent aux scores des variables latentes pour les données de départ et pour les réponses, respectivement. Le calcul de la matrice U se fait ensuite à partir des variables latentes T des données de départ par régression (Bohm et al., 2013).

4.3.5 SUPPORT VECTOR MACHINE (SVM)

Cette technique de classification utilise des hyperplans afin de séparer de façon optimale l'espace des données. Il s'agit d'un algorithme basé sur des classifications binaires (entre deux classes) (Wehrens, 2011). En effet, une droite sépare en deux un espace à deux dimensions, un plan un espace à trois dimensions et un hyperplan si le nombre de dimensions est supérieur à trois. En calculant le signe de n'importe quel point dans l'équation définissant l'hyperplan séparant l'espace, il est possible de désigner de quel côté de l'hyperplan se situe l'objet et donc dans quelle classe il appartient. Cet hyperplan est construit de sorte qu'il soit le plus éloigné de n'importe quel point du training set définissant le modèle de prédiction. Les distances perpendiculaires entre l'hyperplan et les points du modèle sont calculées. La plus petite distance à l'hyperplan est appelée la marge. L'algorithme cherche donc à maximiser la marge. Cette technique permet de minimiser les situations limites où un point se situe proche de l'hyperplan séparant les classes. Une illustration (Figure 37) des hyperplans et de leurs marges associées dans un cas simple à deux dimensions et deux classes montre le principe de construction d'une classification SVM.

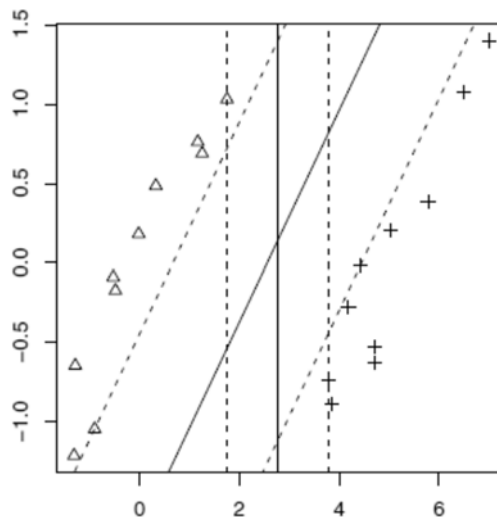


Figure 37 : Exemple d'une séparation SVM entre deux classes dans un espace à deux dimensions (une ligne sépare ainsi les classes). Les deux populations sont représentées à l'aide de symboles différents (triangles et croix). Les deux hyperplans (ou lignes dans ce cas) sont représentés avec des lignes pleines, alors que leurs marges sont représentées avec des traits-tillés. La séparation faite par la droite ayant une pente est bien plus grande que par la droite verticale. Illustration tirée de (Wehrens, 2011).

Une propriété importante de cette technique est qu'elle n'utilise qu'un nombre limité de point du training set, appelés les support vectors, afin de déterminer les hyperplans du modèle. Ces support vectors sont les points se situant sur les marges de l'hyperplan, les autres points n'entrent pas en considération pour le calcul des séparations entre les classes, ce qui augmente la rapidité de calcul de l'algorithme (Wehrens, 2011). Des taux de fausses classifications sont définis en fonction des points situés à l'intérieur des marges et sont paramétrés par un nombre (paramètre de tuning) de points mal classés admis à l'intérieur des marges. Cela permet de limiter la sensibilité du modèle à l'introduction de nouveau support vector. L'algorithme SVM utilise des fonctions kernel afin de définir les séparations entre les classes du modèle. Une autre propriété intéressante de cette technique est qu'elle n'est pas dépendante du nombre de variables de départ, et qu'elle peut donc traiter des données avec bien plus de variables que d'objets. La comparaison entre deux classes est généralisée dans l'algorithme afin de prédire de multiples classes.

4.3.6 SOFT MODELING OF CLASS ANALOGY (SIMCA)

L'analyse exploratoire non-supervisée effectuée à l'aide d'une analyse en composantes principales, peut permettre de visualiser la structure naturelle des données comme montré précédemment. Des groupes de points peuvent être visualisés sur les représentations graphiques des composantes principales sélectionnées dans le processus de réduction de variables. L'algorithme SIMCA est basé directement sur l'analyse en composantes principales et permet donc de définir les groupes observables lors de l'analyse exploratoire des données.

L'algorithme SIMCA effectue d'abord une PCA sur chaque classe, avec un certain nombre de composantes principales (PCs) retenues pour exprimer une majorité de la variance au sein de chaque classe. Le nombre de PCs est ainsi différent pour chaque classe du modèle. Le nombre de PCs retenues pour chaque classe est déterminé à l'aide d'une procédure de cross-validation où le nombre de PCs entraînant le moins d'erreur de prédiction est choisi. Un échantillon inconnu sera ensuite comparé en fonction de la variance résiduelle (non prise en compte dans les PCs du modèle de la classe) au sein d'une classe. La variance résiduelle la plus proche de celle de l'échantillon inconnu permet ainsi de déterminer la classe à laquelle il appartient. Un des avantages de cette technique, au-delà du fait qu'elle utilise une PCA comme base de l'algorithme, réside dans le fait qu'un échantillon inconnu dont la variance résiduelle ne correspond à aucune classe existante dans le modèle, ne sera pas forcé dans une classe existante mais sera considéré comme formant une nouvelle classe. De plus, lorsque deux classes se superposent, le nouvel échantillon dont la variance résiduelle est similaire à ces classes, sera attribué aux deux classes (Davidson & Lavine, 2006).

4.3.7 VALIDATION & OPTIMISATION

Une fois un modèle de classification supervisée créé sur la base des données à disposition, il doit être optimisé et validé avant toute application à de nouvelles données. Pour ce faire, il faut respecter une certaine méthodologie permettant de garantir une validation des modèles de prédiction, limitant des effets indésirables tels le sur-ajustement ou le sous-ajustement du modèle, et permettant de se prononcer sur la qualité des modèles.

Cette méthodologie comprend :

- L'optimisation : il s'agit d'optimiser les paramètres du modèle de prédiction.
- La validation : cela permet de tester le modèle optimisé sur un nouveau set de données afin d'évaluer la qualité du modèle de classification.

Afin d'y parvenir, le set de données de départ est séparé en deux sous-ensembles (Figure 38) : le set d'entraînement (training set) et le set de test (test set). Cette séparation permet de construire le modèle de classification sur la base du set d'entraînement, et de valider le modèle sur la base du set de test dont les données sont étrangères à la création du modèle de prédiction. Le set d'entraînement comporte habituellement environ 2/3 des données, alors que le set de test est plus restreint et comporte environ 1/3 des données considérées (Brereton, 2009).

4.3.7.1 Validation sur le set d'entraînement

Le modèle de classification construit à l'aide du set d'entraînement est ensuite validé avant son application sur le set de test. Cette première validation se base donc uniquement sur le set d'entraînement, en procédant par une nouvelle subdivision en deux sous-populations de données (Figure 38) : un sous-ensemble d'entraînement et un sous-ensemble de test (ou également appelé set de validation). La proportion des données présentes dans le set de validation (et ainsi dans le sous-ensemble d'entraînement) dépend du type d'algorithme employé. Les techniques les plus répandues sont la validation croisée (cross-validation), et l'algorithme "bootstrap" (Brereton, 2009).

La validation croisée consiste à utiliser une portion importante du set d'entraînement pour la construction du modèle et de tester le modèle de classification à l'aide d'une portion minoritaire : le set de validation. Le set de validation contient uniquement un échantillon/une analyse lorsqu'une validation croisée de type "Leave-One-Out" (LOO) est employée. Cet échantillon est sélectionné de manière aléatoire et itérative jusqu'à avoir parcouru l'ensemble du set d'entraînement. Un taux global de classification correcte (%CC) peut ensuite être calculé sur cette base afin d'évaluer la qualité du modèle de classification. Il existe également des algorithmes de type "Leave-Multiple-Out" (LMO) qui constituent des sets de validation comprenant une plus grande proportion d'échantillons du set d'entraînement, afin de limiter le temps de calculs. Le principe de ce type d'algorithmes reste par ailleurs identique à la validation croisée LOO.

L'algorithme de validation de type bootstrap fonctionne également selon une partition du set d'entraînement en deux sous-ensembles : le set d'entraînement bootstrap (bootstrap training set, BTRAIN), et le set de test bootstrap (bootstrap test set, BTEST). Le set BTRAIN contient le même nombre d'échantillons que le set d'entraînement, seulement les échantillons sont sélectionnés aléatoirement de façon itérative et avec répétitions. Des échantillons peuvent donc s'y retrouver à de multiples occurrences. Le set BTEST contient les échantillons n'ayant jamais été sélectionné dans le set BTRAIN (Brereton, 2009).

4.3.7.2 Optimisation

Ces algorithmes de validation permettent d'évaluer la qualité des modèles de classification à l'aide des taux de classifications correctes (%CC) pour l'ensemble des modèles construits en fonction des sous-ensembles d'entraînement et de validation au sein du set d'entraînement. Sur la base de ce %CC global sur le set de validation, il est possible d'optimiser les paramètres du modèle de classification considéré. L'effet du changement des paramètres du modèle peut ainsi être observé sur le %CC du set de validation, permettant de sélectionner les paramètres optimaux.

4.3.7.3 Validation sur le set test

Une fois les paramètres optimisés, le modèle de prédiction peut finalement être appliqué au set de test de départ (données totalement étrangères à la construction des modèles), afin d'évaluer la qualité de la classification sur des données externes, représentant un test à l'aveugle du modèle.

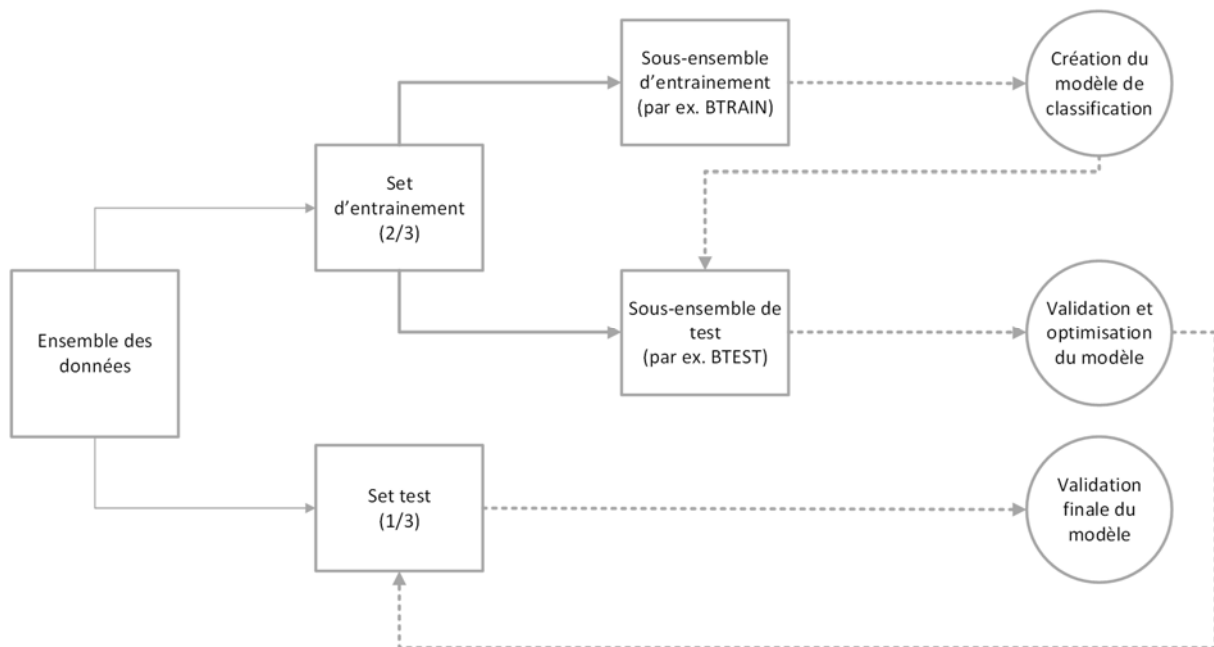


Figure 38 : Schématisation des sous-ensembles de données lors de la validation d'un modèle de classification supervisée. Les rectangles et les flèches pleines représentent les sets de données et leurs subdivisions. Les cercles et les flèches en traits-tillés représentent les étapes de validation du modèle (de haut en bas).

4.4 RÉCAPITULATIF DES TRAITEMENTS CHIMIOMÉTRIQUES SÉLECTIONNÉS

Ce chapitre faisant mention d'un certain nombre de prétraitements et d'outils analyses statistiques (chimiométriques), le Tableau 7 résume les techniques qui seront employées dans la suite de cette thèse, afin de faciliter la compréhension.

Tableau 7 : Récapitulatif des techniques chimiométriques sélectionnées pour la suite de l'étude

TYPE DE TRAITEMENT	ALGORITHME(S) SÉLECTIONNÉ(S)	RÉFÉRENCES
Lissage (denoising)	1) Rayons cosmiques par soustraction manuelle 2) Regression polynomiale locale, fonction "loess" du logiciel R	Beleites (2014); Cleveland & Grosse (1991)
Correction de ligne de base	1) Savitzky-Golay 2) Ajustement polynomial modifié (LMJ)	Savitzky & Golay (1964) Lieber & Mahadevan-Jansen (2003); Liland et al. (2015)
Normalisation	SNV	Barnes et al. (1989)
Exploratoire non-supervisé	1) PCA 2) HCA (voisin le plus éloigné, complete linkage)	(Adams, 2004b, 2004a)
Classification supervisée	SVM (validation croisée LMO)	Wehrens (2011); Brereton (2009)

Les techniques de prétraitement du signal ainsi que les outils exploratoires et de classification employés dans le cadre de cette thèse ont été sélectionnées en fonction de la littérature et des tests effectués sur l'échantillonnage considéré. L'ensemble de cette procédure de prétraitement du signal n'a donc pas été optimisé. Il est ainsi important de préciser que celle-ci ne constitue pas un cadre stricte, mais que l'ensemble des traitements pourraient être modifiés et optimisés en fonction des applications, afin par exemple d'optimiser une classification supervisée.

5 TECHNIQUES MULTI-BLOCS

Les algorithmes exploratoires et les méthodes de classification présentées auparavant peuvent s'appliquer à une technique analytique particulière afin d'en déduire une structure et permettre la construction d'un modèle de prédiction basé sur les résultats analytiques produits par la technique considérée. Or, les innovations dans les techniques analytiques sont toujours plus prolifiques et leurs applications en criminalistique sont l'objet de nombreuses recherches dans tous les domaines forensiques. La séquence analytique présentée dans la première partie de cette thèse (Figure 3) démontre le nombre important de techniques à la disposition d'un expert en analyse de peinture en criminalistique. Le résultat de chacune des analyses peut être interprété à chaque étape de la séquence. Une évaluation des comparaisons effectuées pour chaque technique est ainsi fréquemment réalisée. Dans le cas des spectroscopies infrarouge et Raman, les spectres produits possèdent une très grande quantité de variables qu'il est possible de traiter à l'aide des outils chimiométriques présentés précédemment afin d'en tirer une information chimique ainsi que de discriminer des échantillons entre eux. Néanmoins, la combinaison des informations de plusieurs techniques peut s'avérer difficile et fastidieuse, afin d'en tirer des conclusions sur les questions d'un mandat d'expertise.

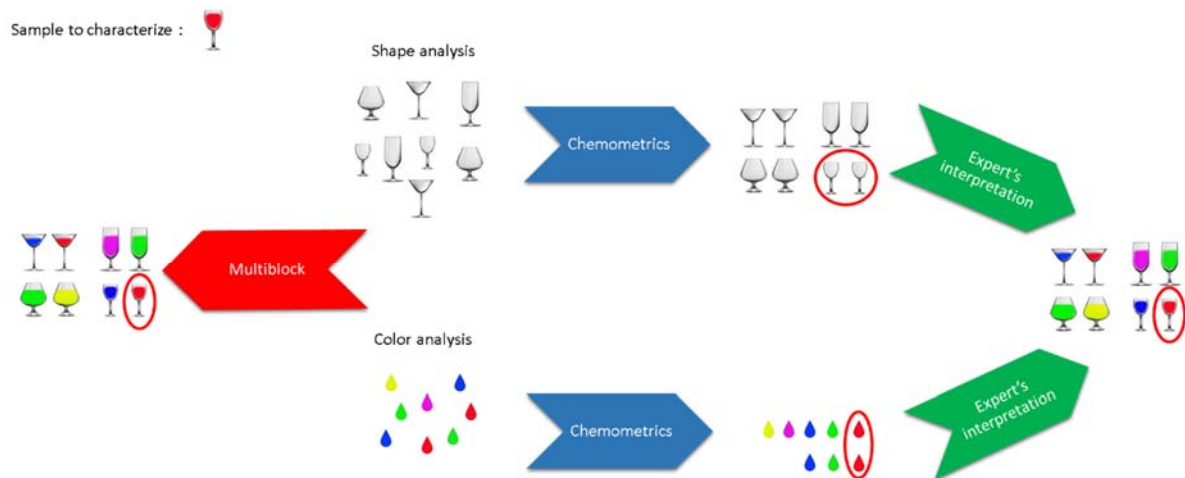


Figure 39 : Vulgarisation d'application de techniques multi-blocs. L'échantillon à analyser est représenté par un verre à vin, en haut à gauche. L'analyse de la forme et de la couleur sont les deux techniques à disposition. Des outils chimiométriques permettent de visualiser la population considérée par classe, présentées au milieu de la figure (flèches bleues). Les classes attribuées à l'échantillon inconnu sont entourées en rouge. La gauche de la figure montre la combinaison des informations des deux techniques par l'utilisation d'outils multi-blocs (flèche rouge). La droite de la figure illustre la combinaison des informations indépendantes par l'expert (flèches vertes).

Afin d'illustrer cette problématique, un exemple simple est présenté sur la Figure 39. Supposons un verre à vin rempli d'un liquide de couleur rouge comme échantillon à analyser puis à comparer à une base de données, afin de qualifier l'échantillon inconnu. Deux techniques analytiques sont à dispositions : une d'elles permet uniquement d'analyser la forme du verre, et l'autre uniquement la couleur du liquide. Des outils exploratoires associés à des techniques de classification permettent de regrouper les différentes formes et de même pour les couleurs.

Considérées indépendamment, chaque technique permet d'associer le verre inconnu à une classe (forme ou couleur), possédant plusieurs objets (2 chacune). La combinaison des résultats des deux techniques analytiques permet d'augmenter le pouvoir discriminatoire en limitant la population d'objet de la base de données à un seul objet d'une classe regroupant les deux types d'informations.

Cette combinaison de données est effectuée à l'aide d'outils chimiométriques appelés multi-blocs, dont les principaux algorithmes seront présentés brièvement dans ce chapitre. Ils offrent l'avantage de pouvoir visualiser l'ensemble de la structure de la population considérée en une seule étape, mais aussi de permettre une interprétation plus aisée des groupes observés.

Ces techniques, bien qu'utilisées dans d'autres domaines depuis quelques années, n'ont jamais été appliquées en science forensique, particulièrement pour l'analyse de peinture, selon les informations à disposition à ce jour.

L'idée commune à tous les algorithmes multi-blocs est de trouver des liens potentiels entre des sets de données (Smilde et al., 2003). Il s'agit de mettre en évidence les variations intra et inter-blocs par la détermination de variables latentes, ou composantes principales, communes aux blocs de données. Un bloc est une matrice d'un set de données, possédant un nombre de colonnes correspondant aux variables mesurées, et un nombre de lignes correspondant aux différents objets/analyses. Plusieurs configurations sont possibles entre les blocs et leurs dimensions (Smilde et al., 2003):

- Ils possèdent des variables et des objets différents : par exemple, en considérant l'analyse de différentes traces d'une même source effectuée à l'aide de plusieurs techniques.
- Ils possèdent des variables différentes pour les mêmes objets considérés : cela peut s'illustrer par l'analyse de la même trace à l'aide de plusieurs techniques, afin de la caractériser. Ceci est illustré par la Figure 40.
- Ils possèdent les mêmes variables pour des objets différents : par exemple dans l'analyse de différentes traces de la même source par une technique analytique.
- Ils possèdent les mêmes variables et les mêmes objets : il peut s'agir d'analyser le même set de données à l'aide d'une seule technique dans le temps, afin d'en déduire une évolution.

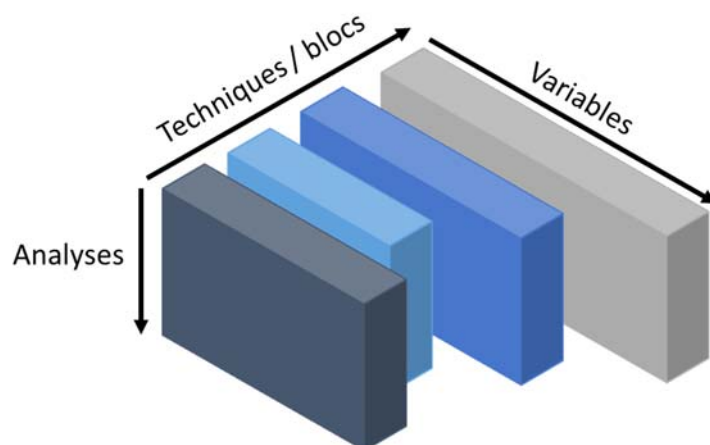


Figure 40 : Représentation schématique de la combinaison de blocs de données. Chaque bloc de couleur différente représente une technique analytique, possédant un nombre de variables distinct pour le même nombre d'analyses.

Ainsi, les blocs peuvent avoir un nombre de variables différentes, voire des types de variables différentes (Figure 40). Il est en effet possible de combiner des données continues avec des données discrètes. Cela permet d'avoir une vision d'ensemble de toutes les caractéristiques mesurées et de pouvoir les comparer en une seule étape. Seule la seconde configuration de données décrite ci-dessus sera prise en considération dans la suite de cette recherche. En effet, seule la possibilité de combiner les spectroscopies Raman et infrarouge pour caractériser le même objet sera évaluée dans un contexte forensique d'analyse de peintures automobiles.

Le choix d'un algorithme multi-blocs se fait en fonction des besoins et du type de données. Il ne sera pas de même si l'on désire mettre en évidence uniquement les relations entre les blocs, ou si la variation intra-bloc est également d'importance. De même, le type d'algorithme utilisé dépend du poids accordé à chaque bloc : les différents blocs peuvent être considérés comme ayant une même importance, ou au contraire certains blocs peuvent être considérés comme prédominants dans la structure que l'on cherche à mettre en évidence (Smilde et al., 2003).

5.1 CONCATENATED PCA (SUM-PCA)

La solution la plus simple afin de combiner les blocs de données dans une analyse chimiométrique exploratoire est de concaténer les matrices des différentes techniques. Une matrice globale possédant la somme des variables de toutes les techniques est obtenue, avec un nombre de ligne correspondant au nombre d'analyses. Cette matrice de données globale peut ensuite être traitée comme une technique à part entière dans une analyse en composante principale (PCA) (Schoonjans & Massart, 2001; Pallipurath et al., 2013) ou dans une classification de type PLS par exemple (Dupuy et al., 2010). Les composantes principales déterminées de la sorte correspondent, dans une Sum-PCA, à une combinaison linéaire des variables de toutes les techniques concaténées dans la matrice globale. Ce type d'algorithme présente le principal défaut de ne pouvoir combiner que des matrices ayant un nombre et un type de variables similaires. En effet, les analyses comportant un nombre de variables largement supérieur aux autres seront prédominantes sur la projection effectuée par la Sum-PCA et il n'est dès lors pas sûr que chaque bloc contribue à la projection globale (Smilde et al., 2003). De plus, les relations existant entre les différents blocs ne sont pas prises en compte par ce modèle et l'interprétation des résultats n'est pas aisée.

5.2 CONSENSUS PRINCIPAL COMPONENT ANALYSIS (CPCA)

Le processus de la méthode CPCA est résumé dans le graphique de la Figure 41. Chaque bloc possède des scores et des poids (loadings) associés à leur projection dans l'espace des composantes principales, à la manière d'une PCA. Un niveau supérieur est construit, que l'on appelle « super » dans lequel il y a un super-bloc et ses super-scores et super-loadings associés. L'algorithme commence par définir le vecteur des super-scores en commençant par la première colonne de la matrice concaténée des blocs. Ce vecteur est régressé sur tous les blocs pour calculer les loadings de chaque bloc (1). Les bloc-loadings sont normalisés (2) et multipliés dans les blocs pour produire les bloc-scores (3). Ces derniers sont combinés dans le super-bloc (4). Une PCA est effectuée sur la matrice super-bloc produisant ainsi de nouveaux super-scores et des super-loadings (5). Ces derniers sont normalisés (6) et une nouvelle itération se poursuit par les étapes 1 à 6, jusqu'à ce qu'il y ait convergence des valeurs des super-scores, ou jusqu'à ce qu'un nombre prédéfini de super-scores soit atteint (Westerhuis et al., 1998).

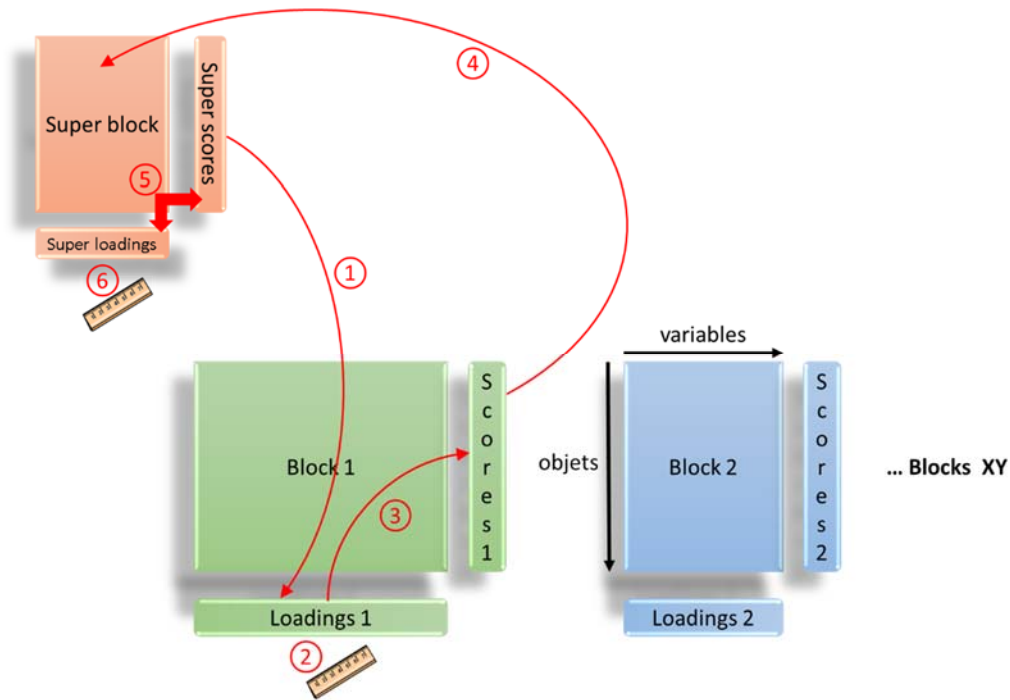


Figure 41 : Schéma d'une méthode CPCA et HPCA décrites dans le texte. Inspiré de (Westerhuis et al., 1998).

Cette méthode comprend dans son fonctionnement une équité dans la contribution de chaque bloc à la solution donnée par les super-scores et super-loadings (parfois nommés super-weights), mais peut donner plus de poids à un bloc ayant peu en commun avec les autres. Les super-loadings mettent en évidence les relations entre les blocs, contrairement à la Sum-PCA (Westerhuis et al., 1998). Néanmoins, la variance expliquée par les super-scores dans chaque bloc n'est pas forcément maximisée (Smilde et al., 2003).

5.3 HIERARCHICAL PRINCIPAL COMPONENT ANALYSIS (HPCA)

Cet algorithme fonctionne de la même manière qu'une CPCA (Figure 41), seules les étapes de normalisation diffèrent. Les bloc-scores et les super-scores sont normalisés, à la place des loadings dans l'algorithme CPCA (Westerhuis et al., 1998). La méthode HPCA a la tendance à donner de l'importance à la discrimination entre les blocs et agit à la manière d'un « sélecteur de bloc » (Smilde et al., 2003). Les super-scores sont dans la direction dominante du super-bloc, comme dans le cas d'une CPCA, mais se distingue de cette dernière car cette direction est recherchée à l'aide des bloc-scores normalisés. Ceci revient à dire que dans le cas d'une CPCA, comme les bloc-scores ne sont pas normalisés, les super-scores sont définis par la direction dominante des bloc-scores (Westerhuis et al., 1998).

HPCA et CPCA sont de bonnes méthodes afin de mettre en évidence des blocs de mêmes objets comportant différentes variables, mais peuvent différer dans le cas d'une forte direction dans un des blocs. En effet, dans ce type de situation, la CPCA met en évidence cette direction alors que la HPCA met en évidence le consensus entre tous les blocs sans mettre en exergue cette direction (Westerhuis et al., 1998). Finalement, les super-loadings d'une HPCA ne permettent pas de se rendre compte de la relation entre les différents blocs.

5.4 COMMON COMPONENT AND SPECIFIC WEIGHT ANALYSIS (CCSWA)

Cet algorithme développé à l'origine afin d'interpréter des résultats d'analyse sensorielle de produits alimentaires (Mazerolles et al., 2002, 2006), se base sur le présupposé qu'il existe une structure commune à tous les blocs d'analyses considérés (Hanafi, 2008). Une structure globale peut être ainsi construite en fonction des blocs, pour lesquels des poids différents sont attribués en fonction de leur importance dans la création de la projection globale. L'analyse en composantes communes et poids spécifiques (ACCPS ou CCSWA) est une technique proche de l' HPCA (Hanafi et al., 2010) présentée auparavant et fonctionne selon le schéma de la Figure 42.

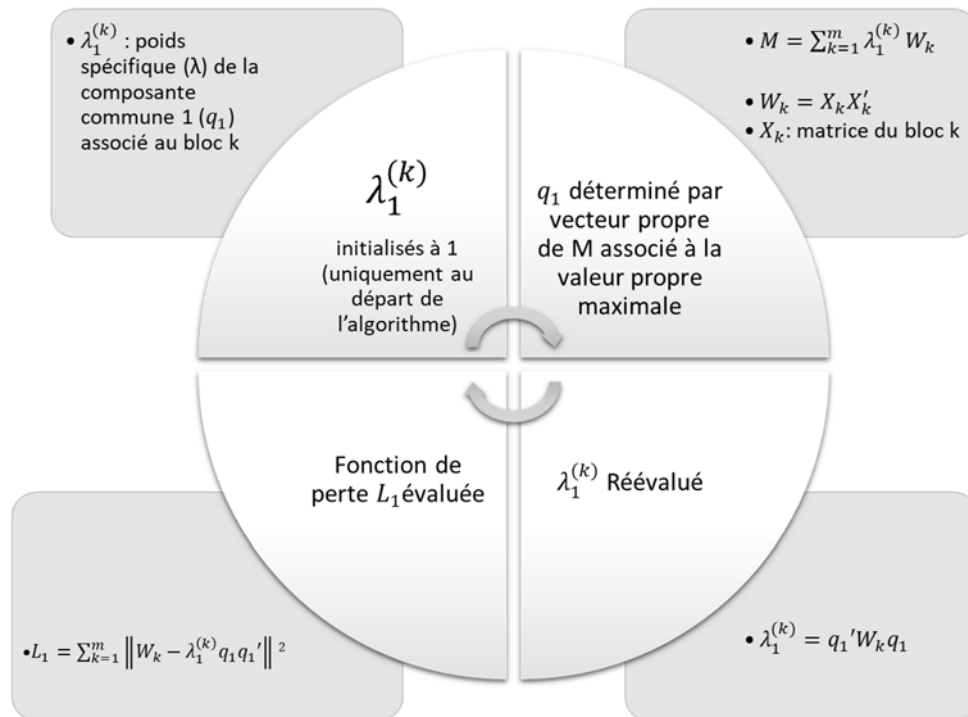


Figure 42 : Schématisation de l'algorithme CCSWA pour le calcul de la première composante commune, tel que présenté dans la littérature illustrant ses propriétés (Hanafi, 2008)

Cette méthode présente des similitudes avec une analyse en composante principale. En effet, il ressort de cet algorithme, que les composantes communes déterminées correspondent aux premières composantes principales de la matrice globale concaténée, pour laquelle les blocs ont été tout d'abord pondérés par une valeur de $\sqrt{\lambda_r^{(m)}}$ (où r correspond à la composante commune q_r , et m au bloc X_m). Ceci implique des possibilités de représentations similaires à celles d'une PCA, et facilite ainsi son interprétation (Hanafi, 2008).

Dans cette méthode, des composantes communes sont donc déterminées sur la base des blocs de données, afin d'en extraire une projection globale de la structure des données pour un même set d'objets analysés. Pour chaque composante commune (q), des poids spécifiques lui sont associés (λ) pour chaque bloc considéré (k). Ces poids spécifiques correspondent à la part de variabilité du bloc k qui est expliquée par la composante commune q . Ainsi la somme totale des poids spécifiques associés à un bloc correspond à la variance totale du bloc considéré.

Les projections selon les composantes communes permettent de mettre en évidence la structure commune entre les blocs considérés, mais aussi l'information spécifique à chaque technique analytique (ou bloc). Les informations au sein d'un bloc peuvent donc être étudiées, de même que les relations entre les blocs. Finalement, les poids spécifiques associés aux blocs pour chaque composante commune permettent de visualiser l'importance des variables de départ sur la projection globale, à la manière des poids (loadings) d'une PCA. Ceci est d'autant plus important lorsque l'on veut s'assurer de l'origine physico-chimique d'une séparation/structure des données visualisée à l'aide de ce type d'algorithme.

Le fonctionnement de cet algorithme par pondération permet de prévenir la prépondérance d'un bloc de données sur un autre à cause d'une forte différence entre le nombre de variables de chacun des blocs. Cela permet donc de pallier à ce type de problématiques rencontrées lors de l'utilisation d'algorithme de type Sum-PCA, comme mentionné auparavant.

Une récente étude, traitant de l'analyse de fromages français (Emmental) de différentes marques à l'aide de plusieurs techniques analytiques, permet de se rendre compte de l'apport de l'algorithme CCSWA à travers un exemple pratique (Botosoa & Karoui, 2013). 20 Emmental français provenant de 4 producteurs différents ont été analysés à l'aide de 6 blocs de données :

- Analyses physico-chimiques
- Spectroscopie infrarouge : 3 blocs correspondant à trois régions du spectre.
- Spectroscopie de fluorescence : 2 blocs correspondant aux spectres d'émission du tryptophane et de la vitamine A, respectivement.

L'analyse combinée des 6 résultats analytiques multivariés à l'aide de la méthode CCSWA est résumée dans le Tableau 8, retranscrit depuis la publication citée ci-dessus (Botosoa & Karoui, 2013).

Tableau 8 : poids spécifiques associés aux composantes communes 2 et 3 (q2 et q3), pour les blocs considérés dans l'analyse des Emmental (Botosoa & Karoui, 2013) :

	PHYSICO- CHIMIQUES	FLUORESCENCE		INFRAROUGE		
		Tryptophane	Vitamine A	1500- 900cm ⁻¹	1700- 1500cm ⁻¹	3000- 2800cm ⁻¹
q2	0.06	0.23	0.78	0.02	0.06	0.03
q3	0.07	0.09	0.01	0.16	0.30	0.15

D'une part, la seconde composante commune (q2) représente ainsi 78% et 23% de la variance des blocs de spectroscopie de fluorescence de la vitamine A et du tryptophane, respectivement. D'autre part, la troisième composante commune (q3) représente le plus de variance pour les blocs de la spectroscopie infrarouge (16, 30 et 15% de variance pour chaque région du spectre IR). Les composantes communes étant orthogonales, il ressort que les résultats provenant des deux types de spectroscopie sont indépendants et que les deux composantes communes présentées sont liées à des observations d'origines différentes des deux spectroscopies.

La représentation des données, dans la projection selon les composantes communes q2 et q3, montre en effet une séparation entre les différents fabricants de fromages (Figure 43). De plus, certains groupes peuvent être visualisés au sein des producteurs, correspondant à différents processus de fabrication. Les PCAs effectuées sur les blocs séparément ne permettaient pas de distinguer ni les producteurs ni les procédés de fabrication. La CCSWA a donc permis d'obtenir une vue d'ensemble des échantillons de l'étude présentée, avec un plus grand pouvoir discriminatoire sur la base des groupes observés.

Finalement, l'étude des loadings associés aux composantes communes permet d'inférer des origines physico-chimiques aux différences observées sur la projection globale et mieux comprendre les distinctions faites par les techniques analytiques (Botosoa & Karoui, 2013).

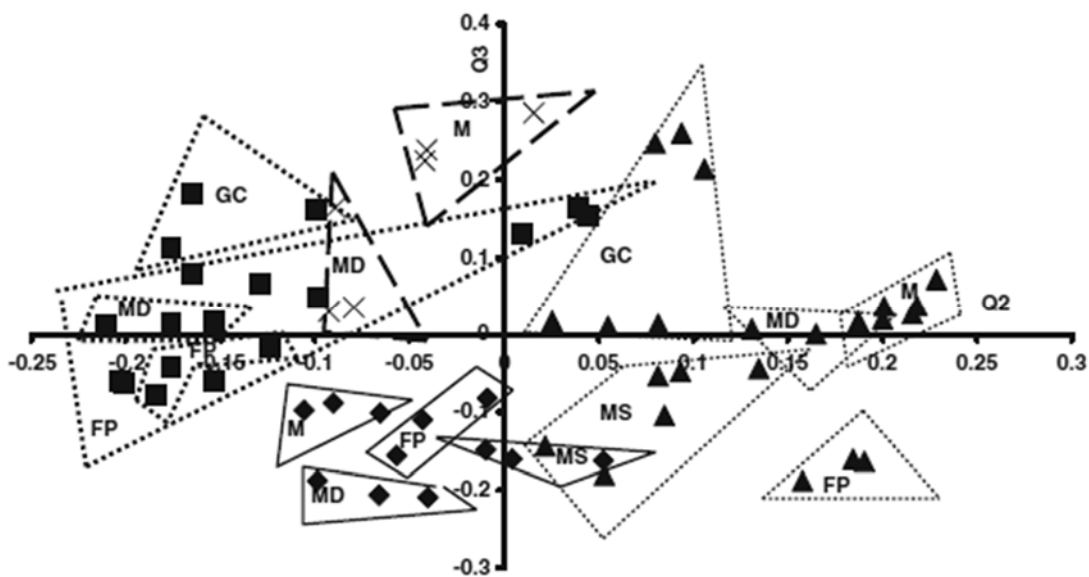


Figure 43 : Projection des composantes communes q2 et q3 par la méthode CCSWA, des échantillons d'Emmental. Les producteurs sont indiqués par des formes différentes (producteur A : losanges, B : carrés, C : triangles, D : croix). Les processus de fabrication sont indiqués par différentes abréviations (GR : « Grand cru », MS : Maasdam, M : Marque, MD : Marque du distributeur, FP : premier prix). Tiré de (Botosoa & Karoui, 2013).

6 BASES DE DONNÉES FORENSIQUES DE PEINTURES AUTOMOBILES

Avec l'augmentation du nombre de données récoltées sur des échantillons de peintures automobiles et le besoin de partager des informations entre laboratoires, des bases de données internationales informatisées ont vu le jour.

Ces bases de données ont pour but de partager les connaissances entre laboratoires forensiques, mais également et surtout de donner la possibilité de fournir des informations dans un contexte opérationnel aux organes de justice. En effet, ces collections de données permettent idéalement, sur la base d'une trace de peinture, d'aider à déterminer la couleur, la marque, le modèle, voire l'année de production du véhicule à l'origine de la trace. Ces informations permettent d'orienter les enquêteurs sur des types de véhicules afin de limiter leurs efforts sur les sources potentielles les plus pertinentes. Les deux plus grandes bases de données internationales de peintures automobiles par des laboratoires forensiques sont PDQ pour l'Amérique du Nord et EUCAP pour l'Europe.

6.1 PAINT DATA QUERIES (PDQ)

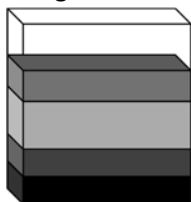
Créée à l'origine par le laboratoire de la police montée canadienne (Royal Canadian Mounted Police, RCMP) au milieu des années 1970, PDQ regroupe plus de 21'000 échantillons provenant à la fois de producteurs automobiles et de véhicules en circulation (Buckle et al., 1997a; Lavine et al., 2014b). La structure de la base de données comprend des informations sur les propriétés physiques, la composition chimique et le spectre infrarouge (FTIR) pour chaque couche d'un système de peinture caractéristique d'un véhicule. L'utilisateur introduit les propriétés physiques sur la base des examens optiques et de l'examen de la couleur avec détermination d'un code couleur (tables de Munsell, (ASTM E12 Committee, 2013; Munsell, 1919)). De même pour les propriétés chimiques qui sont le résultat de l'interprétation des analyses de spectroscopie infrarouge par l'expert. Ces critères introduits dans la base, des échantillons potentiels sont donnés en sortie, pour lesquels il est ensuite possible de comparer les spectres infrarouges des références avec les analyses effectuées sur l'échantillon inconnu.

Les recherches se font à l'aide de codes correspondant à la nomenclature de PDQ pour les compositions déterminées par l'utilisateur. Ce protocole de recherche a été adopté afin de limiter les problèmes liés à l'utilisation d'instruments et de paramètres différents en fonction des laboratoires dans lesquels les analyses sont effectuées (Buckle et al., 1997a). Cela permet également d'ajouter des informations provenant d'autres techniques analytiques que la spectroscopie infrarouge, qui est l'unique technique pour laquelle les résultats analytiques bruts (spectres) sont disponibles dans cette base de données. Cette approche de recherche par codification présente néanmoins le désavantage d'être trop générique et de ne pas permettre une grande sélectivité dans les spectres que l'utilisateur devra in fine comparer visuellement (Lavine et al., 2014b). De nouvelles études mettent l'accent sur cette problématique et proposent des outils chimiométriques afin d'y pallier (Lavine et al., 2014a, 2014b, 2015). Des algorithmes de combinaisons de données sont également proposés en fusionnant les spectres de plusieurs couches dans une seule matrice avant une analyse exploratoire suivie d'une classification, à la façon de l'algorithme Sum-PCA présenté précédemment.

6.1.1 FONCTIONNEMENT D'UNE REQUÊTE AU SEIN DE PDQ

Afin d'illustrer le fonctionnement des requêtes effectuées avec le système proposé par PDQ, la marche à suivre résumée est décrite selon une traduction libre du guide d'utilisation de PDQ (RCMP Paint Data Query, 2016):

- Analyser toutes les couches possibles du système de peinture inconnu (par spectroscopie IR)
- Déterminer s'il s'agit d'un système original (OEM)
- Assigner une désignation de chaque couche en fonction de la codification suivante :



OT2 – Vernis
 OT1 – Couleur
 OU1 – Apprêt
 OU2 – Accrochage
 SUB – Phosphatage

La première lettre indique s'il s'agit d'une couche originale (O) ou d'une retouche (R). La seconde lettre indique si la couche fait partie des couches supérieures (T, topcoat) ou inférieures (U, undercoat). Le chiffre indique la position de la couche par rapport à la délimitation entre couches inférieures et supérieures.

- L'analyse des couches considérées effectuée par spectroscopie infrarouge (FTIR), il est possible de les codifier en fonction des caractérisations en résines / additifs / pigments par observations des pics caractéristiques présents sur les spectres IR. Une résine acrylique sera par exemple codée "ACR" et une résine de type alkyde ortho-phthalique sera codée "ALK OPH" (Tableau 9).

Tableau 9 : Codifications des composés dans la base de données PDQ

RÉSINE	CODIFICATION	RÉSINE	CODIFICATION
Acrylique	ACR	Polyuréthane	PUR
Alkyde orthophthalique	ALK OPH	Styrène	STY
Alkyde isophthalique	ALK IPH	Urée	REA
Alkyde téréphthalique	ALK TER	Cyano acrylonitrile	CYA NIT
Epoxy	EPY	Cyano isocyanate	CYA ICN
Mélatamine	MEL	Benzoguanamine	BZG

Il en va de même pour la codification de certains additifs, qui ne sont pas présentés ici. Lorsqu'il y a un doute sur la présence d'un type de composé chimique, le code n'est pas ajouté à la caractérisation/codification de la couche considérée.

- Une recherche à l'aide du logiciel PDQi (version 1.0.0.60) peut ensuite être effectuée par une recherche de systèmes de peintures (PDQ Layer System Query Search) où la séquence codifiée précédemment peut être introduite et recherchée dans la base de données. Cela génère une liste de correspondance (PDQ Hit List), qui peut être ensuite triée par usine de production.
- En utilisant un logiciel de recherche spectrale (KnowItAll, version 17.2.125.0, de Bio-Rad Laboratories), effectuer des requêtes avec les spectres de l'échantillon inconnu avec la base de données PDQ (PDQ Spectral Library 2016) en filtrant les usines de productions obtenues dans la PDQ Hit List précédemment. L'algorithme de recherche n'est pas précisé, entre une corrélation de Pearson ou une distance euclidienne basée sur la première dérivée du spectre (en fonction de ce qui est disponible sur le logiciel KnowItAll), ni d'éventuels prétraitements.
- Commencer par la couche la plus discriminante (normalement OU1).
- S'il n'y a pas de bonnes correspondances ("good matches") pour l'usine de production considérée, rayer cette usine de la liste des correspondances (PDQ Hit List). S'il y a de bonnes correspondances, effectuer une nouvelle requête avec le spectre de la couche de vernis (OT2), puis les autres couches.

Les correspondances se basent sur la présence des bandes du spectre inconnu sur les comparaisons et leurs intensités relatives. Lorsque trois spectres de comparaison successifs montrent de mauvaises correspondances, il n'y a pas besoin de continuer à comparer sur le reste des spectres obtenus par une requête.

- Il n'y a pas besoin d'effectuer des requêtes avec la couche de couleur du système de peinture inconnu.
- La combinaison des requêtes donnant des bonnes correspondances permet d'indiquer un domaine d'années de production.
- Sur la base des informations des requêtes, la liste "Automotive News Tab" du logiciel PDQi permet de lister les modèles produits par année dans les différentes usines d'Amérique du Nord. En recoupant cette liste avec la liste finale après recherches spectrales, il est possible de déterminer quels modèles étaient produits dans l'usine de production correspondante durant cette période.

6.1.2 EXEMPLE D'APPLICATION

Un exemple d'application sur la couche de couleur du système de peinture de l'échantillon "DL_014" (provenant de l'échantillonnage de peintures automobiles rouges décrit en détail dans les chapitres suivants) est présenté ci-dessous :

- Seule la couche de couleur est analysée par FTIR
- Les observations microscopiques du système de peinture montrent un système original (OEM), par l'homogénéité des couches, leur nombre et leur ordre.
- La couche de couleur est codifiée "OT1"
- L'analyse du spectre permet de caractériser une résine de type alkyde isophtalique associée à une résine polyuréthane, ainsi que du styrène. La codification correspondante est donc "ALK IPH PUR STY".
- Une recherche à l'aide du logiciel PDQi sur la base de la codification "OT1 RED ALK IPH PUR STY" permet d'obtenir une PDQ Hit List de 120 échantillons (sur un total de 21'604 pour l'ensemble de la base de données), représentant 61 usines de production différentes.
- Les recherches spectrales sont ensuite réalisées sur le logiciel KnowItAll. Le spectre infrarouge de la couche de couleur de l'échantillon "DL_014" est recherché dans la base de données PDQ Spectral Library 2016, par un algorithme de corrélation de Pearson, un traitement de ligne de base automatique (proposé par le logiciel KnowItAll) et une sélection du domaine spectral compris entre $3600-2730\text{cm}^{-1}$ ainsi qu'entre $1830-650\text{cm}^{-1}$. Un filtre pour le type de couleur est appliqué ("Red"), ainsi que pour le type de couche ("OT1") et enfin pour l'usine de production. 61 différentes requêtes sont ainsi réalisées et les spectres obtenus comparés au spectre de l'échantillon "DL_014". Il en résulte que 5 usines de production différentes présentent des spectres infrarouges non différenciés du spectre de l'échantillon "DL_014" (Tableau 10).

Tableau 10 : Résultats cumulés des 61 requêtes effectués sur la base du spectre infrarouge de l'échantillon DL_014 (dont les propriétés sont en italique en haut du tableau)

USINE	MARQUE	MODÈLE	ANNÉE	CODE COULEUR
<i>Neckarsulm (D)</i>	<i>Audi</i>	<i>A6</i>	<i>1997</i>	<i>LY3D Tornado Red</i>
Karmann-Rheine (D)	Audi	A4	2009	LZ3M Misano Red
Bremen (D)	Mercedes	300	1992	568 Super Red
	Mercedes	C-Class	1996	582 Imperial Red
	Mercedes	GLK	2010	590 Mars Red
Oxford (GB)	Mini	Cooper	2008	851 Chili Red
	Mini	Cooper	2010	851 Chili Red
Regensburg (D)	BMW	Série 3	1995	314 Bright Red
Wolfsburg (D)	Volkswagen	Golf (Rabbit)	2007	LY3D Tornado Red

Les caractéristiques connues de l'échantillon "DL_014" sont indiquées en italique dans le tableau.

- 5 marques et 7 modèles/codes couleurs différents ressortent de cette recherche à l'aide du fonctionnement de PDQ.
- Les informations présentes dans le logiciel PDQi concernant les modèles produits par année dans les différentes usines ne comportent que les sites présents en Amérique du Nord. Aucune information supplémentaire n'est donc obtenue.

Or l'échantillon "DL_014" correspond à la mise en peinture d'une Audi A6 de 1997, possédant le code couleur "LY3D Tornado Red", et produite dans l'usine VW de Neckarsulm (D). Les résultats obtenus présentent bien la marque Audi et le code couleur "LY3D" du groupe Volkswagen, mais pas la combinaison de ces deux propriétés. Le modèle en question ne fait non plus pas partie des résultats qu'il serait possible de transmettre à des enquêteurs par l'application de la méthode employée par PDQ. Néanmoins, seuls 8 échantillons rouges provenant de l'usine de Neckarsulm sont présents dans la base de données PDQ. Le manque de sélectivité inhérent à la méthode proposée par PDQ ressort en effet de l'exemple présenté ci-dessus, où 61 recherches spectrales différentes (pour les 61 usines de production) ont dû être effectuées, ce qui représente un temps considérable car cela implique la vérification des comparaisons sur 61 listes de correspondances différentes.

6.2 EUROPEAN COLLECTION OF AUTOMOTIVE PAINT (EUCAP)

Le réseau européen des laboratoires forensiques (European Network of Forensic Science Institutes, ENFSI), par son sous-groupe de travail sur l'analyse de peinture et de verre (European Paint & Glass working group, EPG), a également mis au point une base de données de peintures automobiles dès 1995. A l'origine construite sur la base de la « Central automotive paint collection » de la police fédérale allemande (Bundeskriminalamt, BKA), elle regroupe les spectres infrarouges des couches composant les systèmes de peintures automobiles récoltés en Europe, par 42 laboratoires de 21 pays (Stoecklein, 1995). La coordination et la maintenance d'EUCAP sont désormais assurées par le BKA, le laboratoire français de l'Institut de Recherche Criminelle de la Gendarmerie Nationale (IRCGN), l'Institut National de Criminalistique et de Criminologie (INCC) de Belgique, Le Landeskriminalamt (LKA) de Berlin, l'Institut National français de Police Scientifique (INPS) ainsi que le Laboratorio de Policia Cientifica de Lisbonne (Portugal). Ils assurent l'introduction de nouveaux échantillons provenant de fabricants automobiles et de véhicules en circulation dans les pays européens. Des informations complémentaires, telles le code couleur, le nombre de couche du système de peinture, l'endroit du prélèvement et par quel laboratoire il a été effectué, sont associées à chaque spectre de la base.

EUCAP regroupe en réalité différentes bases de données en fonction du type de couche considéré dans un système de peinture automobile (accrochage, apprêt, couleur, vernis), mais aussi en fonction des laboratoires participants. Une requête se fait en introduisant un spectre infrarouge d'une peinture inconnue et en sélectionnant les bases de données correspondant au type de couche analysé. Il est possible de sélectionner des régions du spectre qui ne seront pas prise en compte pour la recherche, afin de se limiter à l'information pertinente (par réduction de variables). Un prétraitement pour une correction de la ligne de base automatique est également laissé au choix de l'utilisateur en fonction de son jugement sur la qualité du spectre inconnu. Finalement, l'utilisateur peut également choisir le type d'algorithme effectué lors de la recherche : corrélation (coefficient de Pearson), distance euclidienne ou la distance euclidienne de la première dérivée. Le résultat de la requête est ensuite donné sous la forme d'une liste des spectres potentiels de la base en fonction d'un indice de qualité de la mesure de similarité : HQI (Hit Quality Index). Ce dernier varie entre 0 et 1000, où 1000 représente le meilleur résultat au sein de la base de données. Le spectre d'EUCAP ayant le plus grand HQI sera donc placé en tête de liste, puis dans un ordre décroissant (George, 2011).

La construction d'EUCAP, sur la base des spectres infrarouge permet d'éviter les limitations soulevées pour PDQ, mais implique de nouvelles problématiques dues à la variabilité des mesures en fonction des laboratoires, des instruments, des paramètres de mesures et de la préparation d'échantillons. De plus, la liberté laissée à l'utilisateur sur les différents prétraitements du signal ainsi que sur les algorithmes de recherches, introduit une grande variabilité des résultats obtenus. Ces limitations et problématiques ont fait l'objet d'une recherche (George, 2011) qui a montré la possibilité d'obtenir le spectre attendu d'une peinture au-delà de la 100^e position de la hit-list fournie par EUCAP. Cette étude soulève le besoin d'un cadre stricte associé à la création d'une base de données spectroscopiques, incluant un optimum, de la préparation de l'échantillon jusqu'aux traitements mathématiques du signal, en passant par des étapes de calibration, afin de limiter un maximum la variabilité entre les mesures d'une même peinture par les différents laboratoires forensiques. PDQ et EUCAP sont toutes deux construites sur la technique analytique la plus répandue dans l'analyse de peintures automobiles en criminalistique : la spectroscopie infrarouge.

La spectroscopie Raman, bien que donnant des informations complémentaires, n'est pas encore prise en compte dans de grandes bases de données internationales. Néanmoins, le BKA travaille sur la construction d'une base de données Raman de peintures automobiles qui pourrait être utilisée dans le cadre d'EUCAP (Daeid & Houck, 2010).

6.2.1 FONCTIONNEMENT D'UNE REQUÊTE AU SEIN D'EUCAP

Afin d'illustrer le fonctionnement des requêtes effectuées avec le système proposé par EUCAP, la marche à suivre résumée est décrite selon le manuel de bonnes pratiques du sous-groupe de travail EPG de l'ENFSI (best practice manual) ainsi que sur la base du rapport de la réunion annuelle du groupe de coordination d'EUCAP (EPG-ENFSI, 2009; EUCAP CG-EPG-ENFSI, 2017) :

- Les bases de données EUCAP sont liées à un logiciel de recherches spectrales, en l'occurrence KnowItAll (version 17.2.125.0, de Bio-Rad Laboratories), qui permet de regrouper les 48 bases de données liées aux spectres infrarouges de systèmes de peinture automobiles. Ces bases de données sont différenciées en fonction des laboratoires ayant produit les analyses, en fonction des types de couches (accrochage, apprêt, couleur et vernis) et en fonction du support sur lequel le système de peinture est appliqué (parties plastiques ou métalliques).
- Un spectre infrarouge d'une peinture d'un véhicule inconnu est ouvert sur ce logiciel et les bases de données sont sélectionnées en fonction des informations à disposition : type de support et type de couche.
- Des filtres de propriétés peuvent être associés à la requête en fonction des informations à disposition : par exemple, la couleur de la couche de peinture.
- Lorsque plusieurs couches de peinture sont présentes, il est possible de les combiner sur une seule requête (Multi-layer search). Dans ce cas, il faut préciser le lien à respecter entre les couches : il est recommandé d'utiliser la marque du véhicule.
- Pour chaque couche, il est recommandé de procéder aux prétraitements suivants : fonction de correction optimisée (algorithme de Bio-Rad), sélection de variables comprenant les trois domaines énergétiques $3750-3550\text{cm}^{-1}$, $3100-2800\text{cm}^{-1}$ et 1800 et 450cm^{-1} .
- Préciser que seuls les 500 premiers résultats soient fournis dans la liste des correspondances (Hit list).
- Les correspondances se basent sur la présence des bandes du spectre inconnu (en acceptant une différence de position $<8\text{cm}^{-1}$) et leurs intensités relatives par rapport aux spectres des bases de données.
- Effectuer une requête à l'aide de l'algorithme de corrélation et évaluer la Hit list en fonction des critères suivants :
 - Considérer comme candidates potentielles toutes les marques de véhicules pour lesquelles l'ensemble des spectres (pour une recherche avec plusieurs couches) correspond.
 - Si une marque de véhicule correspond pour toutes les couches à l'exception d'une seule, reconduire une recherche sur cette couche uniquement en filtrant les données à cette seule marque de véhicule. Si une correspondance est alors trouvée, la marque de véhicule fait partie de la liste des marques potentielles.
- Répéter le point précédent en utilisant la distance euclidienne de la première dérivée comme algorithme de recherche.

- Si la combinaison des résultats des deux requêtes précédemment décrites impliquent plus de trois marques différentes, le résultat à transmettre sur le rapport aux enquêteurs doit reporter : "marque de véhicule inconnue". Ceci à l'exception de marques de véhicules appartenant au même groupe automobile (par exemple le groupe Volkswagen, qui comprend Seat, Skoda, Audi, Volkswagen et Porsche).
- Une requête de confirmation peut ensuite être effectuée en utilisant les marques de véhicules sélectionnées par les deux premières requêtes afin de filtrer les données. Le lien à respecter entre les couches (Multi-layer search) est désormais l'usine de production.
 - Si toutes les couches correspondent pour une même usine de production, le résultat est accepté dans la liste des usines potentielles. Dans ce cas, le rapport peut établir que le lien mis en évidence est renforcé par l'information combinée de la marque et de l'usine de production.
- Une dernière requête de confirmation peut être conduite en utilisant les marques de véhicules afin de filtrer les données. Le lien à respecter entre les couches (Multi-layer search) est le code couleur de la couche de couleur du système de peinture.
 - En cas de confirmation positive, le rapport peut établir que le lien est renforcé par l'information combinée de la marque et du code couleur.
- Finalement, en utilisant la liste des marques potentielles, une comparaison de couleur peut être effectuée entre des échantillons de références (AkzoNobel ColorMap par exemple) et l'échantillon inconnu, permettant de déterminer le code couleur. Sur la base de ce code couleur, une liste des modèles potentiels et leurs années de production peut être déterminée.

6.2.2 EXEMPLE D'APPLICATION

Un exemple d'application sur la couche de couleur du système de peinture de l'échantillon "DL_014" (provenant de l'échantillonnage de peintures automobiles rouges décrit en détail dans les chapitres suivants) est présenté ci-dessous :

- Seule la couche de couleur (rouge unie) de l'échantillon est analysé par spectroscopie infrarouge. Les bases de données sélectionnées correspondent donc uniquement à des couches de couleur unies (PISBB de l'INCC, PISWW du BKA, PISSP de CGPC+INTCF, PISF1 de l'IRCGN et PISES du LKA Dresden). Une recherche multicouches (Multi-Layer search) est également écartée.
- L'analyse de la Hit list de la première requête, utilisant un algorithme de corrélation, est triée en fonction des critères de correspondances décrits précédemment. Seuls 5 spectres ne peuvent être exclus (Tableau 11)

Tableau 11 : Propriétés des spectres de véhicules indifférenciés de l'échantillon DL_014 (en italique), selon la première requête avec un algorithme de corrélation.

USINE	MARQUE	MODÈLE	ANNÉE	CODE COULEUR
<i>Neckarsulm (D)</i>	<i>Audi</i>	<i>A6</i>	<i>1997</i>	<i>LY3D Tornado Red</i>
Inconnue	Volkswagen	Golf III	1992	LY3D Tornado Red
Poznan (PL)	Volkswagen	Caddy	2006	Inconnu
Zwickau-Mosel (D)	Volkswagen	Golf, Passat	1997	LY3D Tornado Red
Inconnue	Audi	Inconnu	1999	LY3D Tornado Red
Hanover	Volkswagen	Inconnu	Inconnu	LY3D Tornado Red

Les caractéristiques connues de l'échantillon "DL_014" sont indiquées en italique dans le tableau.

Quatre échantillons sur les cinq non différenciés présentent le même code couleur. De plus, l'ensemble des correspondances coïncident avec le groupe automobile Volkswagen.

- L'analyse de la Hit list de la seconde requête, utilisant un algorithme de distance euclidienne, est également triée selon les mêmes critères. Seuls 6 échantillons ne peuvent être exclus (Tableau 12).

Tableau 12 : Propriétés des spectres de véhicules indifférenciés de l'échantillon DL_014 (en italique), selon la seconde requête avec un algorithme de distance euclidienne.

USINE	MARQUE	MODÈLE	ANNÉE	CODE COULEUR
<i>Neckarsulm (D)</i>	<i>Audi</i>	<i>A6</i>	<i>1997</i>	<i>LY3D Tornado Red</i>
Poznan (PL)	Volkswagen	Caddy	2006	Inconnu
Zwickau-Mosel (D)	Volkswagen	Golf, Passat	1997	LY3D Tornado Red
Inconnue	Volkswagen	Golf III	1992	LY3D Tornado Red
Martorell (E)	Seat	Inconnu	2003	S3H Rojo Emocion
Inconnue	Audi	Inconnu	1999	LY3D Tornado Red
Hannover (D)	Volkswagen	Inconnu	Inconnu	LY3D Tornado Red

Quatre échantillons sur les six non différenciés présente le même code couleur. L'ensemble des correspondances coïncident une nouvelle fois avec le groupe automobile Volkswagen.

- En fonction des résultats précédents, une nouvelle série de requêtes de confirmation est effectuée en filtrant les bases de données pour ne prendre en considération que les véhicules de marque Volkswagen, puis Audi et enfin Seat. Pour la marque Volkswagen, seuls 4 échantillons sont non différenciés de l'échantillon inconnu, confirmant la marque VW (Tableau 13).

Tableau 13 : Propriétés des spectres de véhicules indifférenciés de l'échantillon DL_014 (en italique), selon la requête de confirmation considérant uniquement les véhicules de marque Volkswagen.

USINE	MARQUE	MODÈLE	ANNÉE	CODE COULEUR
<i>Neckarsulm (D)</i>	<i>Audi</i>	<i>A6</i>	<i>1997</i>	<i>LY3D Tornado Red</i>
Inconnue	Volkswagen	Golf III	1992	LY3D Tornado Red
Poznan (PL)	Volkswagen	Caddy	2006	Inconnu
Zwickau-Mosel (D)	Volkswagen	Golf, Passat	1997	LY3D Tornado Red
Hannover (D)	Volkswagen	Inconnu	Inconnu	LY3D Tornado Red

En ce qui concerne la marque Audi, un seul échantillon est non différencié de l'échantillon "DL_014" : il s'agit du même échantillon Audi de 1999 décrit plus haut. Il en va de même pour la requête concernant la marque Seat où le seul échantillon non différencié correspond à une Seat de 2003, produite à Martorell, décrite précédemment.

- La comparaison de l'échantillon "DL_014" avec des échantillons de couleur de référence de la collection "AkzoNobel ColorMap" permet d'exclure le code couleur "S3H Rojo Emocion" de Seat.
- L'utilisation de la méthodologie décrite par EUCAP permet donc de rechercher un véhicule de marques VW ou Audi, présentant un code couleur "LY3D Tornado Red".

7 BUTS & MÉTHODOLOGIE

La revue de la littérature de l'analyse spectroscopique de peinture en criminalistique a permis de mettre en exergue la volonté grandissante d'inclure la spectroscopie Raman comme technique de routine dans les laboratoires forensiques. Sa complémentarité avec la spectroscopie infrarouge et sa non-destructivité en font un atout majeur. Néanmoins, la complexité de la technique à travers le réglage des paramètres de mesures ainsi que les problèmes liés à la fluorescence de certains échantillons, ont pour conséquence de freiner son application. Ces problématiques techniques liées à l'instrument utilisé peuvent être palliées par une approche systématique, par une procédure d'acquisition par exemple, ou par une avancée technologique. En effet, en appliquant des paramètres de mesures identiques pour deux échantillons à comparer sur le même instrument, les résultats des analyses peuvent être comparés directement. Lors d'une comparaison effectuée entre des données provenant d'instruments différents, malgré des paramètres identiques, il faut prêter attention à la calibration des instruments et à diverses corrections de bruits provenant de l'instrument ou de l'environnement et non de l'échantillon lui-même.

Cette problématique revêt une grande importance dans le contexte d'une utilisation opérationnelle, où des bases de données sont utilisées afin d'apporter une information sur la marque, le code couleur, l'année, voire le modèle du véhicule à l'origine d'une trace de peinture. Tel est par exemple le cas d'EUCAP pour des spectres infrarouges de peintures de véhicules en Europe. Les spectres introduits dans ces grandes bases de données proviennent de différents laboratoires, possédant différents instruments et vraisemblablement selon des procédures d'acquisitions différentes. Une requête d'un échantillon de peinture inconnu au sein d'une base de données de ce type peut ainsi donner des résultats aberrants. Quand bien même l'échantillon inconnu se trouverait dans la base de données, il pourrait ne pas ressortir dans la liste des premières correspondances lors d'une requête, à cause de problèmes de comparabilité amenant des différences importantes entre les spectres.

Dans l'optique de la création de bases de données complémentaires à celles présentes dans EUCAP, par l'introduction de données Raman, cette recherche vise à évaluer le potentiel d'application de la spectroscopie Raman dans l'analyse de peintures automobiles dans un contexte opérationnel, ou plus généralement, d'échanges de données Raman inter-laboratoires.

Afin d'y parvenir, cette recherche s'articulera selon les six buts décrits dans les parties suivantes de ce chapitre et illustrés sur la Figure 44.



Figure 44 : Représentation schématique des buts et la méthodologie de cette étude.

7.1 DÉFINITION ET DESCRIPTION DE L'ÉCHANTILLONNAGE

Il est effectivement primordial de limiter les échantillons à analyser afin de parvenir à traiter les différentes problématiques soulevées dans cette thèse. Cet échantillonnage se limitera à un seul type de couleur (rouge en l'occurrence), à des mises en peintures originales (OEM) et à une seule couche du système de peinture (la couche de couleur, basecoat). Le choix de ces limitations sera décrit en détails dans les chapitres suivant. L'échantillonnage, bien que non exhaustif, permet de tester et mettre en pratique les différentes problématiques de cette recherche, tout en restant cohérent avec la réalité des échantillons pouvant être récoltés sur le terrain. L'échantillonnage sera décrit en fonction des choix et limitations effectués, comprenant également les justifications associées. Les examens optiques et les informations relatives aux véhicules seront analysés et traités pour tous les échantillons de cette étude.

7.2 OPTIMISATION DE LA VARIABILITÉ DES MESURES RAMAN INTRA-LABORATOIRE

La problématique de la comparabilité des spectres Raman issus de différents instruments sera abordée par deux approches associées, en débutant par l'optimisation des mesures pour un même appareil (intra-laboratoire), avant d'évaluer la comparabilité inter-laboratoire. L'étude de la variabilité intra-laboratoire consistera à tout d'abord étudier l'impact de la préparation d'échantillon sur la variabilité de la mesure en spectroscopie Raman appliquée à des peintures automobiles, à l'aide d'outils statistiques (design expérimental, DOE) permettant un balayage des facteurs principaux influençant la variabilité des mesures. Une préparation d'échantillon impliquant une variabilité minimale sera ainsi déterminée. A la suite de cela, une procédure incluant des étapes de calibrations avec l'utilisation de standards sera mise en place et son influence sur des traitements chimiométriques sera évaluée. Une procédure globale sera ainsi définie, de la préparation de l'échantillon aux prétraitements des spectres, en passant par l'optimisation des paramètres de mesures, permettant de limiter la part de variabilité provenant de l'instrument ou de l'opérateur dans le signal Raman.

7.3 ÉVALUATION DE LA VARIABILITÉ DES MESURES RAMAN INTER-LABORATOIRES

La comparabilité des données provenant de différents instruments sera ensuite évaluée en fonction de l'application de la procédure globale définie précédemment, à l'aide de plusieurs spectromètres Raman à disposition au cours de cette recherche. La comparaison directe entre des analyses d'un même set d'échantillons sur plusieurs spectromètres différents sera évaluée sur la base de la procédure mise en place auparavant. Des outils chimiométriques exploratoires seront appliqués afin de visualiser la comparabilité inter-instruments. Un algorithme de transfert sera finalement évalué et confronté à la procédure de calibration complète définie dans la précédente partie de la recherche.

7.4 CARACTÉRISATION ET STRUCTURE DES DONNÉES RAMAN

L'échantillonnage de peintures automobiles rouges de cette thèse sera analysé par spectroscopie Raman, à l'aide de deux longueurs d'onde laser (785nm et 488nm) afin de pallier à des effets de fluorescence qui pourraient être rencontrés pour l'un ou l'autre des lasers. Les acquisitions de chaque échantillon seront traitées en fonction des procédures mises en place dans les buts précédents. Les spectres seront ensuite étudiés visuellement afin de grouper et caractériser l'ensemble de l'échantillonnage à l'aide de bases de données et littératures à disposition. Des analyses chimiométriques exploratoires seront ensuite mise en place afin d'étudier les structures des données. Un lien entre ces structures et les propriétés des véhicules correspondants (couleur, marque, modèle, année) sera évalué. Finalement, un pouvoir discriminatoire de la technique sera déterminé.

7.5 CARACTÉRISATION ET STRUCTURE DES DONNÉES FTIR

Les peintures composant l'échantillonnage de cette recherche seront autant analysées par spectroscopie Raman que par spectroscopie infrarouge (FTIR), afin de permettre une comparaison de l'apport des deux techniques dans l'analyse de peintures automobiles. Les acquisitions des échantillons seront traitées en fonction des procédures en vigueur à l'ESC et selon la littérature spécialisée (Muehlethaler et al., 2011, 2013b, 2014a, 2014b). Les spectres seront ensuite également étudiés visuellement afin de grouper et caractériser les composés majoritaires identifiables à l'aide de bases de données et littératures à disposition. De même, des analyses chimiométriques exploratoires seront aussi appliquées afin d'étudier les structures des données infrarouges. Un lien entre ces structures et les propriétés des véhicules sera par ailleurs évalué. Un pouvoir discriminatoire de la technique pourra être déterminé et comparé aux données produites par la spectroscopie Raman. Finalement, une étude sur l'optimisation de la comparabilité avec une base de données d'EUCAP sera effectuée.

7.6 APPLICATION ET ÉVALUATION D'UN OUTIL MULTI-BLOCS À DES DONNÉES SPECTROSCOPIQUES DE PEINTURES

En dernier lieu, un outil multi-blocs sera appliqué pour la première fois à des données forensiques, afin d'évaluer le potentiel de cette technique chimiométrique et améliorer la compréhension de la structure des données Raman et infrarouge. Cette combinaison de données de techniques complémentaires pourrait permettre, en plus d'une meilleure compréhension de la structure de l'échantillonnage, une meilleure discrimination entre les échantillons. Cet outil multi-blocs (CCSWA) sera tout d'abord testé sur des données provenant d'analyses de peintures domestiques, afin d'en évaluer le potentiel avant son application sur l'échantillonnage de peintures automobiles de cette étude. Un lien entre les structures observées à l'aide de cet outil et les propriétés des véhicules à l'origine des peintures sera étudié et comparé aux techniques spectroscopiques individuelles. Son potentiel d'application à une procédure de classification supervisée sera étudié et un pouvoir discriminatoire sur la base de ce traitement sera comparé aux techniques individuelles.

Partie Expérimentale

8 ECHANTILLONNAGE

Afin de mener à bien cette recherche, un échantillonnage de peintures automobiles a été récolté en fonction de divers critères associés aux buts de cette thèse. Ces limitations permettent de pouvoir travailler sur un set plus restreint d'échantillons, tout en gardant un échantillonnage le plus représentatif possible par rapport aux véhicules en circulation durant toute la durée de la recherche. Ces critères sont traités séparément dans les sous-chapitres suivants.

Il est important de noter que l'échantillonnage décrit ici est relatif au set principal sur lequel l'entièreté de la procédure définie sera appliquée. Les différents tests d'applications ont été effectués sur un nombre plus restreint d'échantillons différents, qui seront décrits dans les chapitres concernés.

8.1 TYPE DE MISE EN PEINTURE

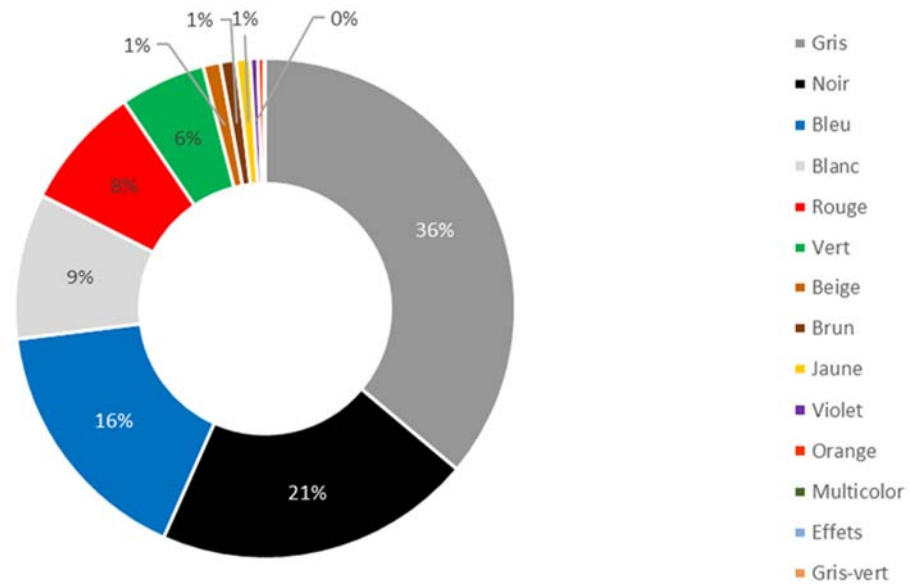
Un des buts de cette étude visant à évaluer la discrimination entre des échantillons de peintures de marques/modèles différents, des systèmes originaux (OEM) sont préférés à des peintures retouchées. Ceci permet de favoriser le lien effectué entre l'analyse chimique et la marque et/ou le modèle du véhicule dont la peinture est issue. Les retouches pouvant être effectuées en dehors de la chaîne de production, comme mentionné précédemment, l'analyse chimique de la peinture pourrait n'être liée qu'à la peinture utilisée par un carrossier (par exemple) et non à la marque du véhicule. De plus, des systèmes de peintures majoritairement à effets, mais aussi de couleur unie sont pris en considération, afin de refléter au mieux les véhicules en circulations en Europe.

Seule la couche de couleur (basecoat) du système de peinture sera considérée dans cette étude. Bien que la couche d'apprêt (surfacier) puisse être considérée comme plus discriminante pour des peintures automobiles de couleur grise en fonction de leur marque (Massonnet, 1996), cela pourrait s'avérer autrement pour des peintures de couleur différente. Il est par ailleurs fréquent, lors d'accidents de la circulation, de ne retrouver que des traces de peintures et non des éclats comportant l'entier du système de peinture. La possibilité d'analyser la couche d'apprêt est donc restreinte, alors que la couche de couleur, se trouvant à la surface extérieure ou proche de celle-ci (lorsqu'il y a une couche de vernis), se transférera plus facilement.

8.2 COULEUR

La comparaison analytique de peintures ayant des couleurs radicalement différentes n'ayant pas de sens, cette recherche se concentre uniquement sur un seul type de couleur. En effet, lorsqu'une peinture de couleur rouge est retrouvée sur le lieu d'un délit de fuite, par exemple, il n'y aurait pas de sens de la comparer à des peintures de couleur bleu. Le choix de la couleur s'est ensuite fondé sur la volonté de travailler dans un "cadre idéal" permettant d'atteindre les buts de cette recherche à travers un signal Raman de qualité. Des peintures automobiles de couleur rouge ont donc été choisies. Bien que le pourcentage des véhicules automobiles de couleur grise, noire, blanche ou bleue soit plus important pour les véhicules en circulation en Suisse (Figure 45, regroupant les statistiques de couleurs pour les années 2012 et 2016 couvrant la période de cette recherche), le rouge comporte l'avantage de ne pas trop absorber la lumière incidente et possède une large gamme de pigments ayant une bonne réponse Raman. Les peintures noires et bleues peuvent en effet impliquer une précaution particulière afin de ne pas endommager l'échantillon par une forte absorption de la lumière laser.

Prévalence des couleurs du parc automobile Suisse (OFS, 2012)



Prévalence des couleurs du parc automobile Suisse (OFS, 2016)

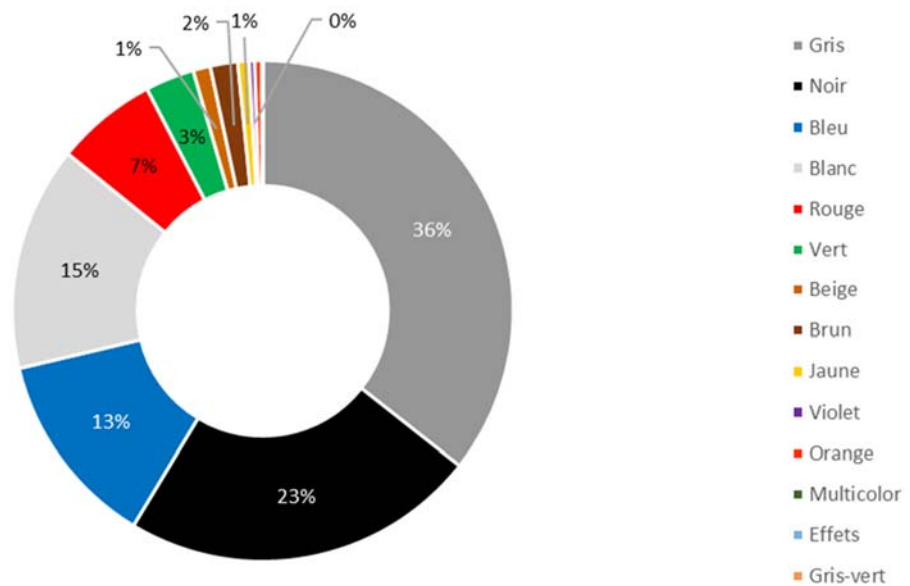


Figure 45 : Répartition des couleurs des véhicules automobiles en circulation en Suisse en 2012 et 2016 (couvrant la période de cette recherche), selon les données de l’Office Fédéral de la Statistique (OFS).

Un rapport sur la popularité des couleurs de véhicules automobiles à l’échelle mondiale, produit par un des plus grands fournisseurs de peintures du domaine, fait également état des couleurs blanche (23%), noire (21%), argentée (18%) et grise (14%) en tête. La couleur rouge suit ce classement avec 8%, devant le bleu (6%) (DuPont Automotive Systems, 2012).

8.3 RÉCOLTE DES ÉCHANTILLONS

L'apport de la spectroscopie Raman dans la discrimination de véhicules, sur la base de l'analyse de leur peinture, peut mener à une application potentielle dans le développement de la base de données européenne EUCAP. Dans ce cadre, les échantillons récoltés dans plusieurs pays d'Europe, parmi des véhicules en circulation, des usines de production ou des casses, forment un échantillonnage représentatif de ce qui pourrait être rencontré par les services forensiques européens. Les échantillons ont ainsi été récoltés auprès de carrossiers de la région lausannoise, d'une casse automobile de Genève, de l'Institut National de Criminalistique et de Criminologie (INCC) de Belgique, ainsi que de la police fédérale allemande (Bundeskriminalamt, BKA). Un total de 81 échantillons a été récolté, comportant une représentation d'une vingtaine de marques de véhicules. Au sein de cet échantillonnage, seuls 54 échantillons présentent un système original (OEM) de peinture provenant de parties métalliques de véhicules, qui seront analysés durant cette recherche. En effet, 9 échantillons sur les 81 récoltés présentaient des systèmes de peinture repeints et 18 échantillons provenaient de parties plastiques de véhicules. Or les parties plastiques de véhicules proviennent souvent de sous-traitants qui procèdent parfois eux-mêmes à la mise en peinture, ce qui peut entraîner des différences de compositions chimiques au sein d'un même véhicule. En outre, le type de support (métallique ou plastique) influence la composition chimique des couches d'un système de peinture automobile, en fonction par exemple de la protection contre la corrosion des parties métalliques d'une carrosserie.

8.4 GESTION DES ÉCHANTILLONS

Afin de gérer les différents échantillons de cette étude, une base de données de gestion a été créée à l'aide du logiciel FileMaker Pro Advanced (11.0v3), comportant toutes les informations relatives au véhicule à l'origine du système de peinture, des photographies des examens microscopiques ainsi qu'un spectre Raman et FTIR représentatif pour la couche de couleur.

8.5 CARACTÉRISTIQUES GÉNÉRALES DE L'ÉCHANTILLONNAGE

L'ensemble des 54 échantillons de peintures automobiles employé dans le cadre de cette thèse est présenté dans le Tableau 14. Les caractéristiques générales des échantillons sont présentées, comprenant les caractéristiques physiques déterminées par examens optiques (microscopiques), ainsi que les informations à disposition sur les véhicules à l'origine de ces peintures. Les échantillons provenant de la région lémanique (Genève et Lausanne) sont notés "DL_OXX", ceux provenant de la police fédérale allemande "BKA_OXX" et les échantillons provenant de Belgique "INCC_OXX".

Tableau 14 : Récapitulatif des caractéristiques générales de l'échantillonnage de peintures automobiles rouges de cette recherche

ECHANTILLON	MARQUE	MODÈLE	ANNÉE	CODE COULEUR	TYPE	NBRE COUCHES	VERNIS	SITE DE PRODUCTION
BKA_001	Renault	Clio II	1998	713 Rouge Cerise	Effets	4	Oui	Valladolid (E)
BKA_002	Volvo		2007	478 Rouge Erable	Effets	4	Oui	Inconnu
BKA_003	Ford		2009	8RQ Sangria Red	Effets	4	Oui	Ford USA (USA)
BKA_004	Chrysler	Voyager	1995	KRC Radiant Fire	Effets	4	Oui	Inconnu
BKA_005	Ford		2009	8RQ Sangria Red	Effets	4	Oui	Ford USA (USA)
BKA_006	Ford	Fiesta	2011	BRREWTA Red Candy	Effets	4	Oui	Cuautitlan (MEX)
BKA_007	Skoda	Superb B5	2001	F3V Sensual Red	Effets	4	Oui	Inconnu
BKA_008	Fiat	Panda	2011	705 Magenta Red	Effets	4	Oui	Tychy (PL)
BKA_009	Skoda	Felicia	1994-2000	9880 Rot Solitaire	Effets	4	Oui	Inconnu
BKA_010	Mercedes	A-Klasse	2006	3594 Blaze Red	Effets	4	Oui	Osnabrück (D)
BKA_011	Peugeot	208	2012	EPY Rouge Rubi	Effets	3	Oui	Trnava (SK)
BKA_012	Ford		2007	4SVE Deep Rosso	Effets	4	Oui	Inconnu
BKA_013	Kia	Cee'd	2012	AA1 Infrared 2	Effets	4	Oui	Teplicka nad Vahom (SK)
BKA_015	BMW	E36	1994	286 Cordoba Red	Effets	4	Oui	Inconnu
BKA_017	Renault	Mégane	2000	B76 Rouge de Feu	Effets	4	Oui	Inconnu
BKA_018	Ford	Focus	1999	XSC2761 Pepper Red	Effets	3	Oui	Saarlouis (D)
BKA_019	Audi	Q7	2006	Z3F Granatrot	Effets	4	Oui	Osnabrück (D)
BKA_020	Fiat	Punto	1993	121 Rosso Etna	Effets	4	Oui	Inconnu
BKA_021	Porsche	911,Boxster	2014	8L1 Amaranthrot	Effets	4	Oui	Zuffenhausen (D)
BKA_022	Skoda	Felicia, Octavia	1997	9885 HotChilli Red	Effets	4	Oui	Inconnu
DL_001	Alfa Romeo	147	2003	130 Alfa Red	Effets	4	Oui	Pomigliano d'Arco (I)
DL_003	Alfa Romeo	156	2002	130 Alfa Red	Effets	4	Oui	Pomigliano d'Arco (I)
DL_005	Renault	Clio II	1998	783 Rouge Nacre	Effets	4	Oui	Setubal (P)
DL_006	Renault	Clio	1991	727 Rouge Vif	Uni	4	Non	Flins (F)

ECHANTILLON	MARQUE	MODÈLE	ANNÉE	CODE COULEUR	TYPE	NBRE COUCHES	VERNIS	SITE DE PRODUCTION
DL_007	Daihatsu	Move	2003	R29 Red	Uni	4	Oui	Kyoto (J)
DL_008	Mitsubishi	Galant	1997	R51 Flame Red	Effets	4	Oui	Japan (J)
DL_009	Nissan	Micra	1998	AP0 Cinnabar Red	Effets	4	Oui	Oppama (J)
DL_010	Rover	214 SI	1999	1217 Nightfire Red	Effets	3	Oui	Longbridge (GB)
DL_011	Volvo	V40	1999	322 Flame Red	Effets	4	Oui	Born (NL)
DL_013	VW	Polo III	2001	LP3G Flash Red	Uni	4	Oui	Wolfsburg (D)
DL_014	Audi	A6	1997	LY3D Tornado Red	Uni	4	Oui	Neckarsulm (D)
DL_015	VW	Passat	1999	LB3Y Colorado Red	Effets	4	Oui	Emden (D)
DL_016	Peugeot	806	1998	EKM Rouge Marquise	Effets	4	Oui	Inconnu
DL_017	Fiat	Scudo	1999	172 Rosso Andalus	Uni	4	Oui	Hordain, SEVEL nord (F)
DL_019	Renault	Laguna	2002	B76 Rouge de Feu	Effets	4	Oui	Sandouville France
DL_020	Ford	Cougar	1999	EZ Rio Red	Uni	4	Oui	Köln (D)
DL_021	Seat	Leon	2013	9M9M Rojo Emocion	Uni	4	Oui	Martorell (E)
DL_022	Peugeot	205	1990	EKG Rouge Ecarlate	Uni	4	Oui	Inconnu
INCC_001	Citroen	Jumpy	2004	KJF Rouge Ardent	Effets	4	Oui	Inconnu
INCC_003	Alfa Romeo	146	1998	195A Rosso Proteo	Effets	4	Oui	Inconnu
INCC_004	VW	Golf	1994	9310 Tornado Red	Uni	3	Non	Inconnu
INCC_005	VW	Passat	1989	9321 Rot	Uni	3	Non	Inconnu
INCC_007	Alfa Romeo	33	1990	130 Alfa Red	Effets	3	Non	Pomigliano d'Arco (prod arrêtée en 1995)
INCC_008	VW	Golf	1998	LB3Y Colorado Red	Effets	4	Oui	Inconnu
INCC_009	VW	Golf	1989	9321 Rot	Uni	3	Non	Inconnu
INCC_010	Skoda	Octavia	1998	9885 HotChilli Red	Effets	4	Oui	Inconnu
INCC_011	Nissan	Almera	1997	AR2 Active Red	Effets	4	Oui	Inconnu
INCC_012	Opel	Corsa	1992	630 Karmin Rot	Uni	4	Non	Inconnu
INCC_013	Fiat	Uno	1988	196 Vermelho Imola	Uni	3	Non	Inconnu
INCC_014	Citroen	Xantia	1993	EJV Rouge Mandarin	Effets	4	Oui	Inconnu
INCC_015	Opel	Corsa II	1993	549 Marseillerot	Effets	5	Oui	Inconnu
INCC_017	Toyota	Corolla	1993	3E6 Red	Uni	3	Non	Inconnu
INCC_018	Opel	Astra	1992	567 Toskana Rot	Uni	3	Non	Inconnu
INCC_019	Skoda	Felicia	1996	8290 Romantic Red	Uni	3	Non	Inconnu

La Figure 46 résume la répartition (en pourcentages) des échantillons en fonction du nombre de couches des systèmes de peintures, de la présence d'une couche de vernis ainsi qu'en fonction du type de la couche de couleur (unie ou à effets). Une majorité des peintures de cet échantillonnage est ainsi composée de systèmes de peintures présentant quatre couches (78%), avec une couche de vernis (81%) et une couche de couleur à effets (70%). Parmi les peintures unies, seules 44% (13% de l'échantillonnage) possèdent une couche de vernis, alors que 97% des peintures à effets (70% de l'échantillonnage) ont une couche de vernis.

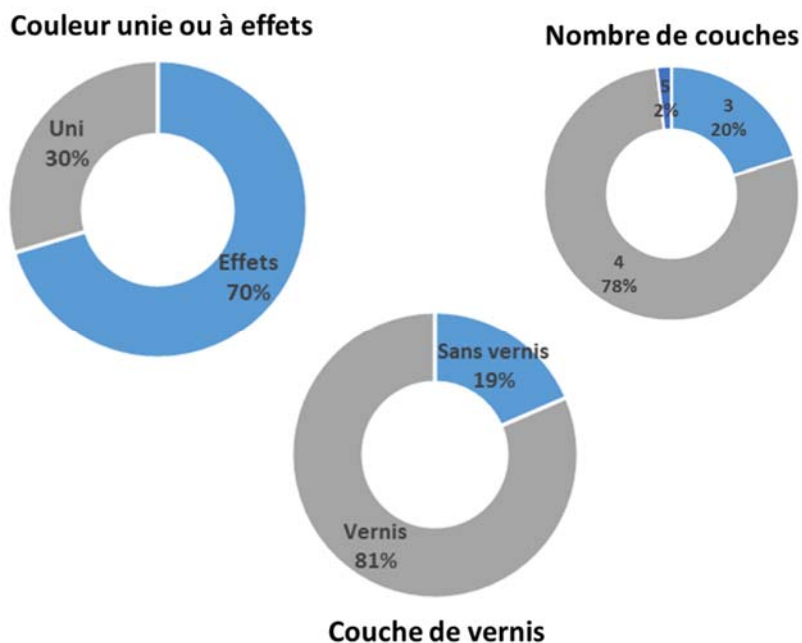


Figure 46 : Représentation des pourcentages d'échantillons en fonction du type de la couche de couleur (unie ou à effets), du nombre de couches du système de peinture (3, 4 ou 5), et en fonction de la présence d'une couche de vernis.

La répartition des échantillons en fonction de la marque des véhicules dont ils sont issus est illustrée sur la Figure 47. Les marques les plus représentées sont Volkswagen (11%), Ford (11%), Renault (9%), Skoda (9%), Alfa Romeo (7.4%) et Fiat (7.4%).

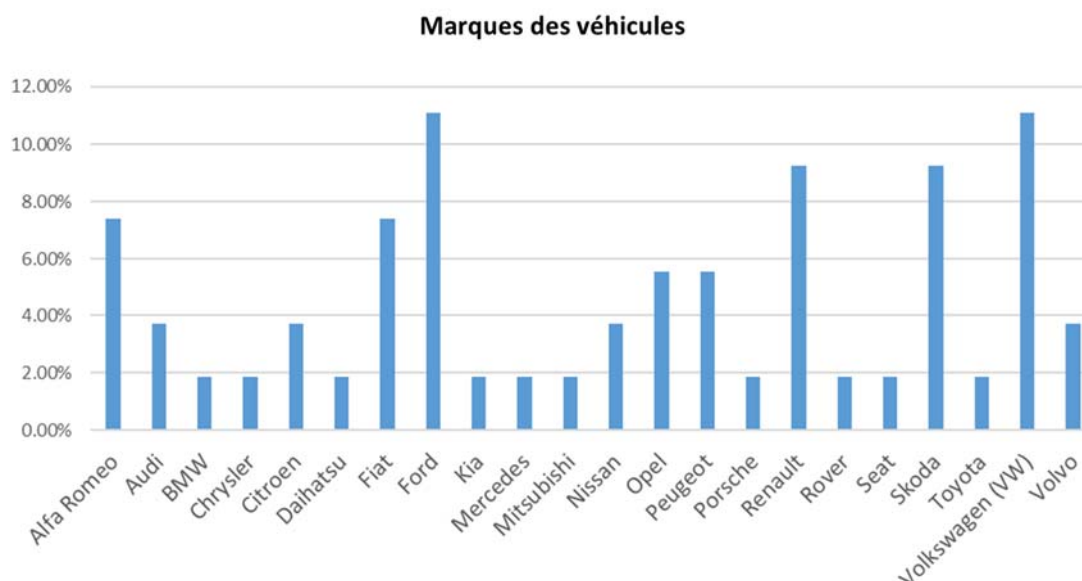


Figure 47 : Répartition (en pourcentage) des échantillons en fonction des marques de véhicules de l'échantillonnage de cette recherche.

Les véhicules de cet échantillonnage peuvent également être distribués en fonction de leur année de production, ce qui est illustré sur la Figure 48. La décennie 1990-1999 est la plus représentée (57.4%), suivie par les années 2000 à 2014 (37%, Figure 48a). Plus précisément, les années 1997, 1998 et 1999 sont les plus représentées (Figure 48b), et l'année de production moyenne de l'échantillonnage est de 1999.

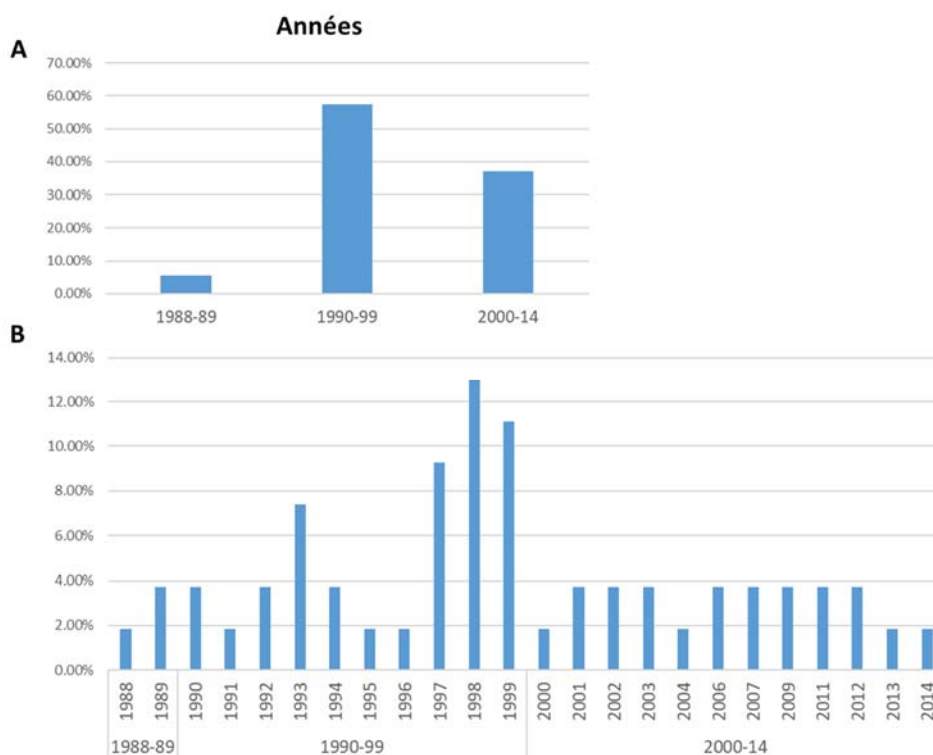


Figure 48 : Répartition des véhicules à l'origine des mises en peinture de l'échantillonnage de cette recherche en fonction des années de production. Les pourcentages sont illustrés en fonction des décennies (A) ou en fonction des années détaillées (B).

Finalement, la classification des peintures en fonction de leur code couleur montre six groupes d'échantillons partageant cette propriété, qui sont mis en évidence dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Propriétés des échantillons partageant le même code couleur.

Echantillon	Marque	Modèle	Année	Code couleur	Type	Nbre couches	Vernis	Site de Production
DL_001	Alfa Romeo	147	2003	130 Alfa Red	Effets	4	Oui	Pomigliano d'Arco (I)
DL_003	Alfa Romeo	156	2002	130 Alfa Red	Effets	4	Oui	Pomigliano d'Arco (I)
INCC_007	Alfa Romeo	33	1990	130 Alfa Red	Effets	3	Non	Pomigliano d'Arco (I)
BKA_003	Ford		2009	8RQ Sangria Red	Effets	4	Oui	Ford USA (USA)
BKA_005	Ford		2009	8RQ Sangria Red	Effets	4	Oui	Ford USA (USA)
INCC_005	VW	Passat	1989	9321 Rot	Uni	3	Non	Inconnu
INCC_009	VW	Golf	1989	9321 Rot	Uni	3	Non	Inconnu
BKA_022	Skoda	Felicia, Octavia	1997	9885 HotChilli Red	Effets	4	Oui	Inconnu
INCC_010	Skoda	Octavia	1998	9885 HotChilli Red	Effets	4	Oui	Inconnu
BKA_017	Renault	Mégane	2000	B76 Rouge de Feu	Effets	4	Oui	Inconnu
DL_019	Renault	Laguna	2002	B76 Rouge de Feu	Effets	4	Oui	Sandouville France
DL_015	VW	Passat	1999	LB3Y Colorado Red	Effets	4	Oui	Emden (D)
INCC_008	VW	Golf	1998	LB3Y Colorado Red	Effets	4	Oui	Inconnu

8.6 PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS AVEC POLISSAGE

Les échantillons de cette thèse ont été préparés selon la procédure suivante :

- 1) Une partie de l'échantillon (système complet de peinture) est coupé afin de conserver une partie de l'échantillon intacte.
- 2) Un morceau d'adhésif double-face est placé au fond d'un moule en téflon
- 3) L'échantillon est placé au fond du moule, sur l'adhésif, orienté verticalement (de façon à pouvoir observer les couches du système de peinture)
- 4) L'échantillon est inclus dans une résine versée délicatement dans le moule. Résine Technovit 2000 LC de Kulzer
- 5) Un support en plastique est ajouté sur la résine, dans la cavité du moule.
- 6) Le moule est placé sous une lumière bleu durant 15-30min afin de polymériser la résine. Lumière Technotray CU de Heraeus.
- 7) L'échantillon est retiré du moule avec le support en plastique
- 8) La résine en surplus ainsi que l'adhésif sont coupés à l'aide d'un microtome Jung Supercut 2065 de Leica.
- 9) Des coupes transversales de 5 μ m sont réalisées sur l'échantillon. Ces coupes seront utilisées pour les observations microscopiques ainsi que pour les mesures effectuées en spectroscopie infrarouge (FTIR).
- 10) L'échantillon restant, inclus dans la résine, est poli à l'aide d'une machine de polissage automatique avec tête et plateau rotatifs, permettant l'application d'une force indépendante sur quatre échantillons simultanément sur la tête de polissage. Polisseuse Mecatech 234 de Presi.
 - Polissage à l'aide d'un papier de verre P2400 (grains 10 μ m) durant 15s, vitesse du plateau : 120rpm, vitesse de la tête : 80rpm, force : 0 DaN, sous flux d'eau continu
 - Polissage à l'aide d'un papier de verre P4000 (grains 5 μ m) durant 15s, vitesse du plateau : 120rpm, vitesse de la tête : 80rpm, force : 0 DaN, sous flux d'eau continu
 - Polissage à l'aide d'un tapis de polissage avec une suspension de diamant de 3 μ m durant 60s, vitesse du plateau : 120rpm, vitesse de la tête : 80rpm, force : 0.5 DaN, sans eau
 - Polissage à l'aide d'un tapis de polissage avec une suspension de diamant de 1 μ m durant 120s, vitesse du plateau : 120rpm, vitesse de la tête : 80rpm, force : 0 DaN, sans eau
 - Les temps de polissage sont adaptés en fonction de l'observation de la surface de l'inclusion sous stéréo-microscope
- 11) Échantillon séché sous flux d'air et surface nettoyée à l'aide d'éthanol
- 12) Échantillon analysé sous spectromètre Raman

9 OPTIMISATION DE LA VARIABILITÉ RAMAN INTRA-LABORATOIRE

Lorsqu'il est question de classer ou comparer des échantillons en science forensique, il est important de minimiser l'intra-variabilité (variabilité au sein d'échantillons de même origine connue) et dans le même temps maximiser l'inter-variabilité (variabilité entre des échantillons de différentes sources) (Lociciro et al., 2008). Si l'on représente ces deux types de variabilité sous la forme de courbes représentant la densité (proportion d'échantillons) en fonction de la similarité entre échantillons (Figure 49), cela revient à faire en sorte que la distribution de l'intra-variabilité soit la plus étroite, tandis que l'inter-variabilité soit la plus large. Dans l'idéal ces deux courbes ne devraient pas se chevaucher et permettre ainsi de définir un seuil de similarité pour lequel la comparaison avec un échantillon inconnu permettrait de se déterminer sur l'appartenance de ce dernier au groupe formé par les échantillons de référence.

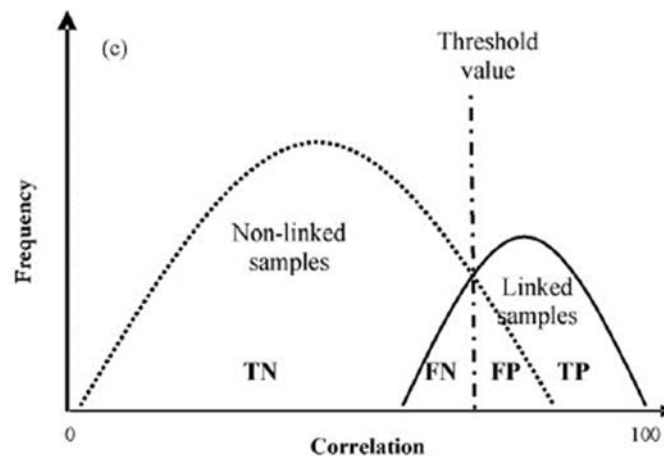


Figure 49 : Représentation de l'intra-(linked samples) et de l'inter-variabilité (non-linked samples) basées sur des mesures de corrélation entre échantillons. Le seuil de décision pour lier des échantillons entre eux est indiqué par la droite verticale en traits-tillés (Lociciro et al., 2008).

Afin de minimiser cette intra-variabilité, il est possible d'agir sur la variabilité de la mesure de la technique utilisée pour qualifier un échantillon, en l'occurrence, la spectroscopie Raman.

Pour ce faire il faut tout d'abord identifier les facteurs ayant le plus d'influence sur cette variabilité, ce qui permet de les optimiser afin de mesurer réellement la variabilité due à l'échantillon et non aux erreurs systématiques.

9.1 INFLUENCE DE LA PRÉPARATION D'ÉCHANTILLON

Cette partie de la recherche a fait l'objet d'une publication (Lambert et al., 2014) qui sera résumée dans ce chapitre. La publication se trouve en annexe à ce manuscrit.

Les facteurs principaux pouvant influencer la variabilité de la mesure par spectroscopie Raman d'une peinture automobile, dont la préparation d'échantillon, sont évalués à l'aide d'un design expérimental (DoE, Design of Experiment). Cet outil statistique comporte l'avantage d'étudier l'importance de plusieurs paramètres sur un facteur réponse, tout en minimisant le nombre d'expérimentations à réaliser (Cox & Reid, 2000). Une fois mis en exergue le facteur ayant le plus d'importance sur la variabilité, une analyse exploratoire par PCA est effectuée sur les données afin d'évaluer l'influence du facteur le plus important sur la dispersion des données visualisée à l'aide de cet outil chimiométrique.

9.1.1 MATÉRIEL & MÉTHODES

Le spectromètre Raman employé pour cette étude est un Raman Renishaw in Via Reflex, comportant un microscope Leica DM2500M. La lumière incidente est produite à l'aide d'un laser à diodes dans les infrarouges proches à une longueur d'onde de 785nm. Sa puissance maximale à l'échantillon est de l'ordre de 172mW (310mW à la source). Cette puissance est modulée en fonction des analyses afin de limiter la saturation du détecteur et la dégradation des échantillons (0.05% dans le cadre de ces expérimentations). Le réseau de diffraction du spectrographe comporte 1200 l/mm (Lambert et al., 2014).

Le domaine spectral d'acquisition est compris entre 200 et 2000cm⁻¹ (Raman shift). Le temps d'exposition du détecteur et le nombre d'accumulations (additions successives de spectres) sont définis par le design expérimental décrit plus loin. Toutes les données sont acquises à l'aide du logiciel de Renishaw « Wire 3.4 » permettant la production d'imageries chimiques (imaging). La température du laboratoire a été réglée de façon constante à 23°C afin de limiter l'influence de la variabilité thermique sur les acquisitions.

Les spectres sont prétraités par l'utilisation du logiciel « Omnic 8.2.387 » de Thermo Fisher Scientific Inc. pour la suppression des rayons cosmiques (manuelle), la correction de la ligne de base, le lissage et la normalisation. Chaque expérience du design expérimental (DoE) est reproduite 5 fois afin d'évaluer la variabilité de la mesure.

9.1.2 DESIGN EXPÉRIMENTAL (DOE)

La théorie du design expérimental et son application sont tirés d'ouvrage de la littérature spécialisée (Cox & Reid, 2000), ainsi que du site internet du National Institute of Standards and Technology (NIST, 2013).

Les facteurs testés dans le DoE ont été choisis selon l'importance a priori de ces derniers sur la variabilité de la mesure selon les auteurs (Lambert et al., 2014) ainsi que selon l'objectif de tester l'influence de la préparation de l'échantillon de peinture automobile sur cette variabilité. Chaque facteur comprend deux valeurs testées, une valeur basse et une haute, qui sont introduites dans le DoE. Ainsi, 7 facteurs ont été choisis, parmi lesquels la préparation de l'échantillon (Figure 50).

Factor	Low level	High level
Pigment	Green	Red
Sample preparation	5 μm cross section	Direct (no preparation)
Laser mode	Edge	Streamline
Objective	20x	50x
Support	Glass	Aluminum
Accumulations	1	5
Exposure time	10s	50s

Figure 50 : Résumé des 7 facteurs principaux et leurs valeurs associées dans le DoE (Lambert et al., 2014).

Seules deux valeurs par facteur ont été testées, afin d'obtenir un design expérimental permettant de faire un processus rapide de sélection (screening) des facteurs ayant le plus d'importance sur la variabilité de la mesure entre 5 réplicas d'une même expérience.

- 1) Le **type de pigment** ou d'échantillon est testé à l'aide de deux systèmes de peintures automobiles de couleur différente, comportant une couche de couleur unie, sans particules à effets et sans couche de vernis. Les peintures à effet ont été écartées de cette étude afin de limiter la variation au sein de l'échantillon, tout en conservant des peintures automobiles que l'on peut rencontrer en criminalistique. Seule la couche de couleur est ainsi analysée à l'aide de la spectroscopie Raman. Une peinture verte provenant d'une Mercedes Sprinter de 1996 (code couleur « 6464 Orchidgrün ») et une peinture rouge d'une Fiat 600 de 1999 (code couleur 112/A Rosso Starter) sont utilisées pour tester l'influence du type d'échantillon.
- 2) Lorsqu'un échantillon de peinture automobile est analysé dans le cadre d'une expertise forensique, deux **types de procédures de préparations d'échantillons** sont fréquemment utilisés. Il s'agit d'une part d'une analyse directe à la surface de l'éclat de peinture (du côté de la couche de couleur, sur la face externe), et d'autre part d'une analyse de la coupe transversale du système de peinture, effectuée par des coupes microtromiques (de l'ordre de 5 μm d'épaisseur). Ces coupes sont réalisées selon le protocole décrit dans les travaux de (Stoecklein, 2001). Une résine Technovit 2000 LC de Heraeus Kulzer est employée afin de produire les inclusions des éclats de peintures avant que des coupes transversales de 5 μm soient faites à l'aide d'un microtome Jung Supercut 2065 de Leica.
- 3) Le facteur traitant du laser, fait référence au **type de spot laser sur l'échantillon**. Le choix de la longueur d'onde du laser se base sur la revue de la littérature dans le domaine de la criminalistique, comme relevé précédemment dans cette recherche. En effet, plusieurs auteurs (ASTM E30 Committee, 2014; Bell et al., 2005a; Suzuki & Carrabba, 2001; Zięba-Palus & Michalska, 2014a) s'accordent à dire que la longueur d'onde optimale dans l'analyse de peintures par spectroscopie Raman est un laser dans les infrarouges proches (785nm), qui permet de limiter les effets de fluorescence pouvant masquer le faible signal Raman. Un laser à diode à 785nm sera donc employé pour toutes les acquisitions de cette étude. Le facteur considéré dans le DoE n'est donc pas la longueur d'onde d'excitation mais la taille du spot laser sur l'échantillon. En effet, le spectromètre utilisé permet de varier cette taille en fonction des modes dits « edge » ou « streamline » (le dernier type à l'origine pour l'acquisition d'images chimiques, ou imaging). Le mode « edge », qui est le mode standard d'acquisition, représente une surface d'interaction sous forme d'une ligne, plus faible que la surface représentée par le mode « streamline » (Figure 51).

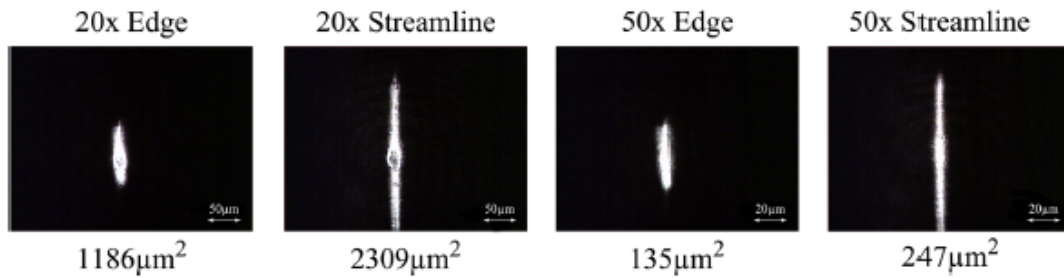


Figure 51 : Images des différentes surfaces d'interaction laser sur l'échantillon. Les surfaces indiquées sont fonction du mode laser sélectionné (edge ou streamline), mais aussi en fonction de l'objectif utilisé (indiqué au-dessus des images) (Lambert et al., 2014).

- 4) La dépendance de **l'objectif utilisé** sur la surface d'interaction laser a été démontrée ci-dessus ainsi que dans le chapitre traitant de l'instrumentation. Ce facteur est donc pris en compte dans le DoE par rapport aux différents objectifs disponible sur le système Raman employé (5x, 20x, 50x et 100x). Les objectifs les plus couramment utilisés sont sélectionnés, à savoir, l'objectif 20x (ayant une ouverture numérique NA=0.40) et l'objectif 50x (NA=0.75) (Lambert et al., 2014).
- 5) L'utilisation couplée de la spectroscopie Raman à un microscope rend aisée l'utilisation de plaquettes microscopiques standards en verre. Néanmoins, selon l'épaisseur des échantillons analysés et la poire d'interaction du laser sur l'échantillon, **le support** en verre peut produire des interférences se répercutant sur les spectres Raman. De plus, l'exposition à un rayonnement hautement énergétique qui est produit par le laser incident, peut impliquer une forte radiation thermique sur l'échantillon analysé, qui peut interférer avec la diffusion Raman (Lambert et al., 2014). L'utilisation d'un support recouvert par de l'aluminium peut réduire ce type d'interférence en permettant une meilleure diffusion thermique sous l'échantillon (Marshall et al., 2010; Massonnet & Stoecklein, 1999c). Le verre et l'aluminium sont ainsi pris en compte dans l'étude de la variabilité de la mesure.
- 6) Le signal provenant de la diffusion Raman est souvent très faible en raison de l'occurrence de cet effet parmi les photons diffusés (démontré dans le chapitre traitant de l'effet Raman). Il est donc courant d'augmenter le signal-sur-bruit par **l'accumulation** successive de plusieurs acquisitions. Un nombre minimum de 1 ainsi qu'un nombre moyen d'accumulations (5) sont pris en compte dans le DoE.
- 7) Un autre paramètre peut être modulé afin d'augmenter le signal Raman obtenu. Il s'agit du **temps d'exposition** durant lequel le détecteur (en l'occurrence un CCD) est exposé au rayonnement Raman. Deux valeurs de ce paramètre sont choisies (10s et 50s), de telle sorte qu'il ne se produise pas de saturation du détecteur, qui pourrait empêcher la production du spectre Raman.

L'intra-variabilité des spectres Raman d'un échantillon est mesurée à l'aide de la médiane des écarts-types relatifs (RSD) de l'intensité à chaque nombre d'onde considéré. Il est préférable de calculer un RSD lorsque des données possédant des échelles différentes sont comparées (Adams, 2004d). L'écart-type relatif exprime en effet la déviation en pourcentage à la moyenne, se passant ainsi des échelles de mesures. Or les spectres Raman possèdent des échelles d'intensité arbitraires, qui ne peuvent être comparées sans des étapes de calibrations qui seront discutées par la suite. La distribution des RSDs (à chaque nombre d'onde) pour chaque expérience du DoE sera calculée sur la base des 5 répliques effectués. La médiane de cette distribution est ensuite calculée afin d'évaluer la variabilité entre

réplicas pour une expérience donnée. La médiane est préférée à la moyenne afin d'éviter l'influence des valeurs extrêmes (Lambert et al., 2014). Cette mesure de l'intra-variabilité est introduite comme réponse à évaluer dans le design expérimental, afin de déterminer l'influence des facteurs principaux, décrits précédemment, sur cette dernière.

Dans le but de pratiquer un screening de l'importance des facteurs principaux sur la réponse donnée par l'intra-variabilité des spectres Raman, il a été choisi un design expérimental de type « fractional full factorial », qui ne prend en compte plus qu'une fraction des expériences d'un « full factorial design ». Dans le cas présent, une fraction correspondant à un quart d'un « full factorial » design est utilisée. Cette réduction permet de n'acquérir plus que 160 spectres, correspondant à 32 expérimentations décrites dans la publication (Lambert et al., 2014).

Les effets des 7 facteurs principaux sur l'intra-variabilité sont représentés sur la Figure 52. Il s'agit d'une représentation des quantiles d'une distribution semi-normale en fonction des effets des principaux facteurs. Les effets s'écartant de la droite des moindres carrés représentent ceux qui influencent le plus la réponse mesurée, en l'occurrence la variabilité des mesures. La préparation des échantillons est ainsi le seul facteur influençant de façon significative (test statistique disponible dans la publication) la médiane des RSD, et donc la variabilité des mesures.

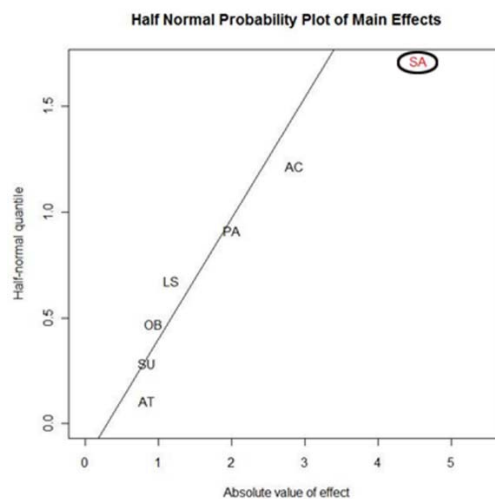


Figure 52 : Représentation des effets des quantiles d'une distribution semi-normale en fonction des effets des 7 facteurs principaux du DoE. Une droite des moindres carrés est ajoutée afin de visualiser les effets ayant le plus d'influence sur la réponse mesurée (intra-variabilité). Les facteurs sont représentés à l'aide d'abréviations : AT pour le temps d'exposition, SU le support, OB l'objectif, LS le spot laser, PA le type de peinture, AC le nombre d'accumulation et SA la préparation de l'échantillon (Lambert et al., 2014).

Selon les résultats du DoE, il apparaît que la préparation d'échantillon par coupe microtomique transversale induit plus de variabilité que l'analyse directe en surface de l'éclat de peinture.

Cette constatation peut être confirmée par l'analyse en composante principale effectuée sur les mêmes données. La projection des scores des données traitées précédemment selon les deux premières composantes principales est illustrée dans la Figure 53. Les analyses concernant la couche de couleur de la peinture automobile rouge sont indiquées en rouge (ronds) et rose (triangles), alors que les analyses provenant de la peinture automobile verte sont indiquées en vert (carrés) et bleu (losanges). Chaque peinture est également représentée différemment en fonction du type de préparation d'échantillon réalisé (analyse directe ou section transversale).

Il n'est ainsi pas surprenant que les échantillons de couleurs différentes soient séparés par la première composante principale. Le principal constat qu'il est possible de faire sur la base de la PCA réside dans la dispersion des points (analyses) en fonction de la préparation d'échantillon considérée. En effet, il est possible d'observer une plus grande dispersion pour les analyses effectuées sur les sections transversales. Cela ne soulève pas de difficulté dans le cas présenté, car la distinction entre les deux types de peintures est toujours possible, quel que soit le procédé de préparation d'échantillon.

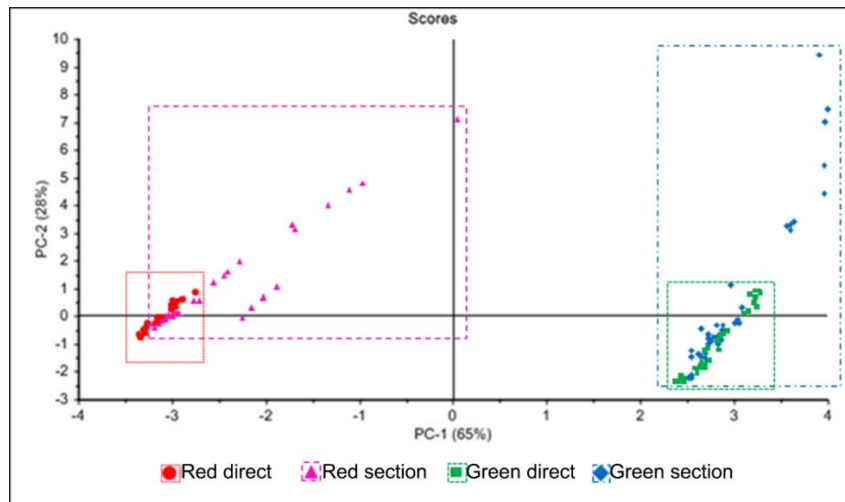


Figure 53 : Projection des scores de la PCA des analyses du DoE selon les deux premières composantes principales (PC1 et PC2), représentant 93% de la variance totale (Lambert et al., 2014). Les procédés de préparation d'échantillon sont indiqués par des couleurs (et formes) différentes pour chaque type de peintures automobiles.

Néanmoins, dans une configuration plus proche de la réalité en criminalistique où deux échantillons de même couleur doivent être distingués, cette plus grande dispersion des données peut impliquer un chevauchement entre les analyses de deux populations différentes et ainsi rendre la distinction plus problématique.

L'étude des poids (loadings) de la PCA exposée précédemment permet de démontrer que la première composante principale représente majoritairement les pics correspondant aux différents pigments des peintures sur les spectres Raman. Les poids de la seconde composante principale montrent l'importance de la variation de la ligne de base et du bruit dans la construction de la PC2. Ceci tend à démontrer la part de variabilité plus importante s'agissant des échantillons analysés après une coupe transversale, par rapport aux analyses directe sur les éclats de peinture.

9.1.3 ANALYSE PAR PROFIL DE PROFONDEUR (DEPTH PROFILE)

Les résultats présentés auparavant se basent sur des échantillons de peintures automobiles ne comportant pas de couche de vernis, ni de particules à effets dans leur couche de couleur. Or de nos jours, la grande majorité des véhicules en circulation présentent des systèmes de peintures à effets, comportant une couche de vernis protectrice à l'extérieure. Dans cette configuration, il n'est plus possible d'appliquer l'analyse Raman directe des éclats de peintures pour analyser la couche de couleur, sans se soucier du signal provenant de la couche de vernis. Une nouvelle série d'expérimentations est donc réalisée afin d'évaluer la possibilité d'analyser la couche de couleur directement, à travers de la couche de vernis.

Pour ce faire, le système Raman est utilisé en mode confocale, avec la possibilité de déplacer verticalement la platine du microscope de façon automatique et à l'échelle du micron. Le laser peut ainsi être focalisé précisément sur la couche de couleur, à travers le vernis, en minimisant le signal provenant de ce dernier.

La réfraction produite entre l'air (entre l'échantillon et l'objectif) et la couche de vernis de l'échantillon implique une correction du plan de focalisation à prendre en compte afin de réellement cibler le plan où se situe la couche de couleur en-dessous de la surface. Une correction tirée de la littérature dans le domaine de la micro-spectroscopie Raman confocale (Baldwin & Batchelder, 2001; Overall, 2010) est appliquée à l'expérimentation du profil de profondeur. Cette dernière est fonction de l'ouverture numérique de l'objectif employé et de l'indice de réfraction du milieu transparent traversé.

Un échantillon de peinture automobile, possédant une couche de couleur bleue unie surmontée d'une couche de vernis, est utilisé afin de tester la technique d'analyse en profondeur. Il s'agit d'un système de peinture provenant d'une Fiat Punto de 2000 (code couleur « Sprint Blue ») composé de 4 couches visibles (accrochage-primer, apprêt-surfacer, couleur-basecoat, vernis-clearcoat). L'expérimentation est faite à l'aide d'un objectif 100x, ayant une plus grande ouverture numérique ($NA=0.85$), afin de maximiser la confocalité du système. L'indice de réfraction du milieu transparent (en l'occurrence le vernis) est approximé à 1.6, après avoir caractérisé la résine constituant cette couche par spectroscopie infrarouge comme étant à base de copolymère acrylique-mélanine-styrène (Nishino et al., 2012). L'échantillon est ensuite analysé de 20 μm au-dessus de la surface du vernis jusqu'à 44 μm en-dessous de la surface par paliers de 4 μm (la couche de couleur ayant été mesurée sur une coupe à 42 μm de la surface), comme illustré sur la Figure 54.

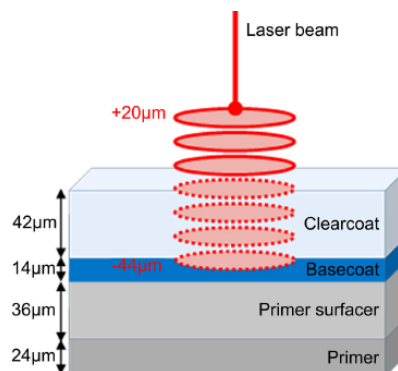


Figure 54 : Représentation schématique de l'expérimentation d'analyse en profondeur à travers une couche de vernis. Les épaisseurs des couches composant le système de peinture est indiqué sur la gauche de la figure. Le laser est focalisé sur des plans successifs, depuis 20 μm au-dessus de la surface (noté d'un signe positif) jusqu'à 44 μm en profondeur (Lambert et al., 2014).

Les résultats de cette expérimentation sont présentés à l'aide de l'algorithme DCLS (direct classical least square, disponible sur le logiciel « Wire 3.4 » de Renishaw). Cette technique permet de visualiser la contribution de produits dans un mélange, sur la base des spectres des produits purs acquis de façon indépendante. Dans le cas du système de peinture, la composante du vernis est représentée par un pic à 1001cm^{-1} , tandis que la couche de couleur est représentée par un pic à 1141cm^{-1} . Les pics caractéristiques de chaque couche ont été définis à l'aide des spectres des couches individuelles réalisés sur des coupes transversales. La Figure 55 montre l'évolution des contributions du vernis et de la couche de couleur en fonction des plans de focalisation attendus et effectifs (après correction de l'effet de réfraction). Il est ainsi possible d'observer un maximum de la contribution du vernis à la surface de l'échantillon (origine des profondeurs de focalisation), qui évolue jusqu'à atteindre un minimum à $42\mu\text{m}$ (ou $20\mu\text{m}$ selon les réglages de la platine). Ce minimum correspond approximativement à un maximum de la contribution de la couche de couleur, qui se situe effectivement à une distance de $42\mu\text{m}$ de la surface de l'éclat de peinture. Une analyse où la platine est réglée à $25\mu\text{m}$ en-dessous de la surface permet donc de limiter la contribution du vernis sur les spectres Raman de la couche de couleur.

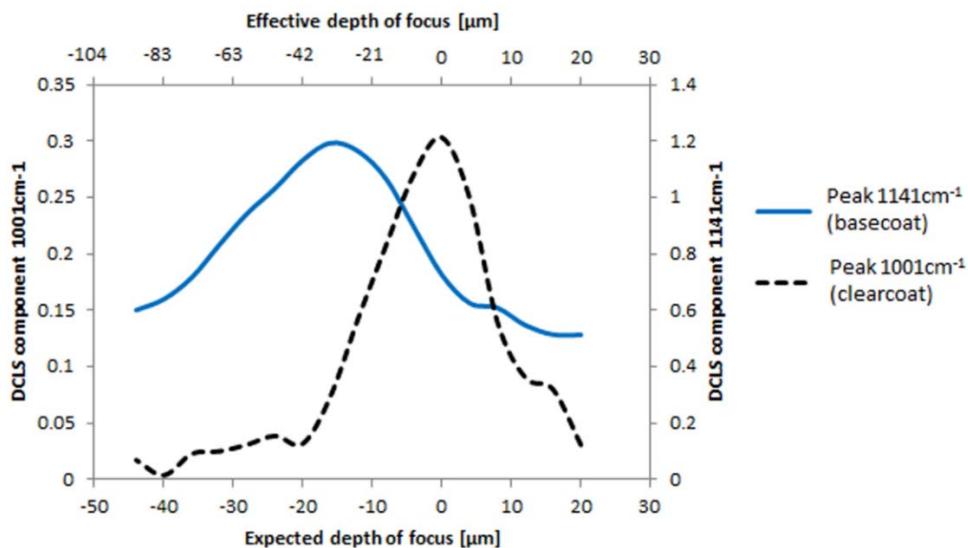


Figure 55 : DCLS représentant les contributions d'une part du vernis (traits-tillés noirs, ordonnée de gauche), et d'autre part de la couche de couleur (trait bleu continu, ordonnée de droite), en fonction du plan de focalisation attendu ou effectif. L'abscisse inférieure décrit le plan de focalisation tel que réglé par la platine du microscope (l'origine étant à la surface du vernis), l'abscisse supérieure représente le plan de focalisation corrigé par l'effet de réfraction (Lambert et al., 2014).

La possibilité de limiter la contribution du signal provenant du vernis par une analyse directe en profondeur démontrée, la même mesure de variabilité (médiane des RSD) est effectuée sur 5 répliques effectués à travers la couche de vernis. Cette variabilité est comparée à des analyses produites par coupe transversale et analyse de la couche de couleur. La Figure 56 représente la distribution des RSD pour chaque type d'analyse (section transversale ou analyse en profondeur). Leur médiane est indiquée par une droite verticale de la couleur correspondante.

La médiane des RSD, même pour l'analyse d'une couche de couleur à travers une couche de vernis, reste inférieure à celle correspondant à l'analyse de la même couche sur une section transversale. L'intra-variabilité des mesures Raman de peintures automobiles est donc inférieure lorsqu'il n'y a pas de préparation d'échantillon par coupes microtomiques.

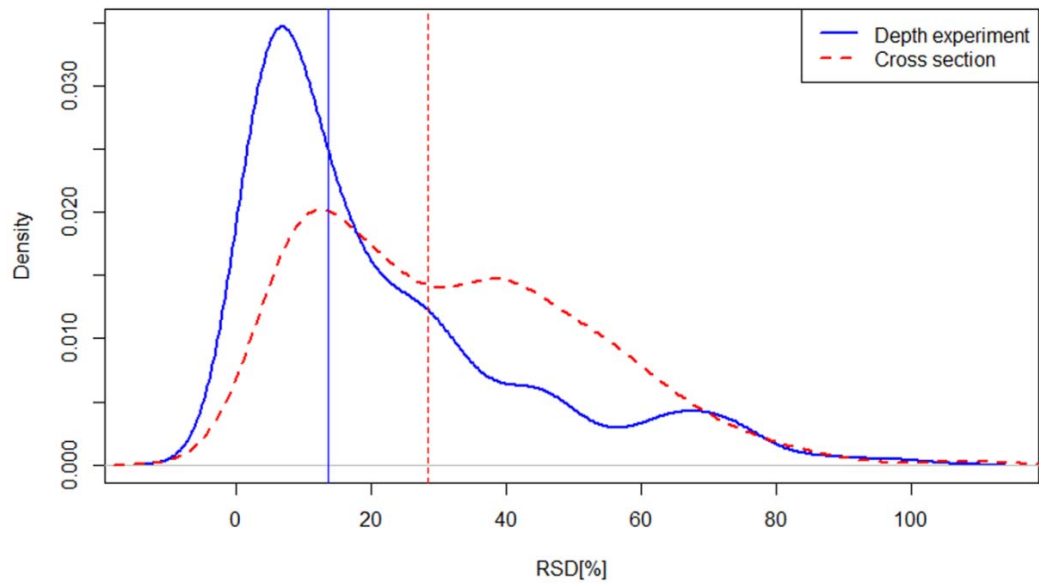


Figure 56 : Distribution des déviations standards relatives (RSD) de l'analyse directe à travers le vernis (ligne continue bleue) et de l'analyse après section transversale (traits-tillés rouges) d'une couche de couleur de peinture automobile. Les droites verticales indiquent la médiane pour chaque distribution (Lambert et al., 2014).

9.1.4 INFLUENCE DE L'ASPECT DE SURFACE

Les différences de variabilité observées entre les différentes préparations d'échantillons peuvent être expliquées par plusieurs causes. Parmi celles-ci, l'épaisseur de l'échantillon et son orientation, l'aspect de surface ou encore l'inhomogénéité de l'échantillon peuvent être citées (Chalmers et al., 2012; Lambert et al., 2014). La dernière est écartée par le fait que ces différences se sont révélées sur plusieurs peintures automobiles analysées de la même manière et qu'il est dès lors improbable que plusieurs échantillons présentent cette inhomogénéité entre les coupes et le reste de l'éclat analysé directement, de façon à obtenir les mêmes différences.

L'influence de l'épaisseur de l'échantillon est également rejetée comme cause potentielle de ces différences de variabilité. En effet, une série d'expériences où l'épaisseur de la coupe microtomique a été variée de 2 à 20 μm a montré les mêmes différences de variabilité avec une analyse directe, peu importe l'épaisseur considérée.

Le chapitre sur l'effet Raman a montré que la spectroscopie Raman pouvait être sensible à des effets de polarisation et donc d'orientation d'échantillon (Nafie, 2001). Cette cause potentielle a également été explorée à l'aide d'une série d'expérience où les coupes microtomiques de peintures n'ont pas été réalisées perpendiculairement à la surface (comme cela est habituellement pratiqué), mais parallèlement à la surface de l'éclat. La différence de variabilité entre les coupes parallèles et l'analyse directe est similaire à la différence observée avec des coupes transversales. Cette cause a donc également été écartée.

Finalement, l'aspect de surface comme cause de cette différence de variabilité est étudié. L'inclusion contenant l'éclat de peinture dans une résine, ayant servi à la production de coupes transversales, est utilisée pour analyser la couche de couleur du système de peinture de la Fiat Punto bleue (utilisée dans l'expérimentation en profondeur). La peinture est analysée une fois les coupes microtomiques réalisées. Puis, la peinture est analysée après polissage de l'inclusion. Le résultat de cette série d'expérimentations est représenté par les distributions des RSD pour chaque type de préparation d'échantillon dans la Figure 57. La peinture analysée dans l'inclusion après polissage montre une plus faible variabilité que l'analyse avant le traitement de surface.

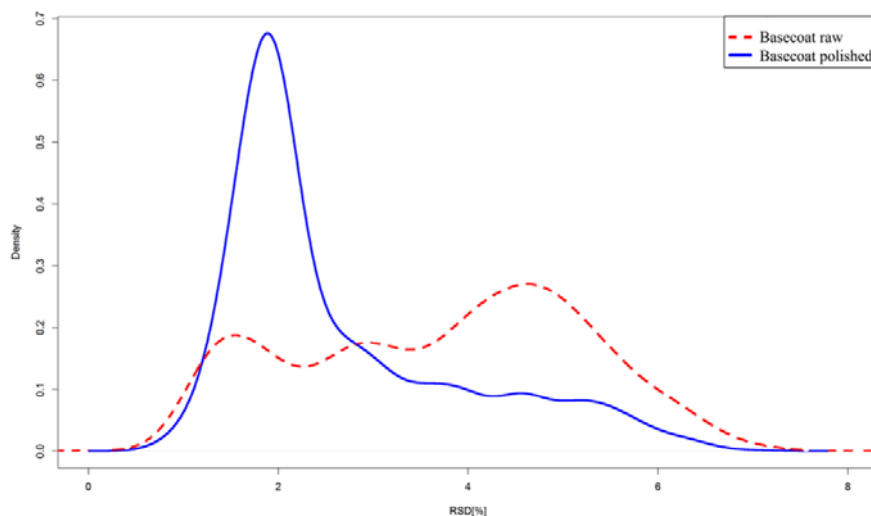


Figure 57 : Distribution des déviations standards relatives (RSD) entre spectres Raman en fonction de la préparation d'échantillon. Les analyses de l'inclusion de peinture avant (traits-tillés rouges) et après polissage (trait continu bleu) sont présentées (Lambert et al., 2014).

Afin de mieux visualiser ces différences de surfaces entre types de préparations d'échantillons, un profilomètre laser est employé. Une représentation en 3 dimensions permet de se rendre compte de la différence de surface entre une coupe transversale et une inclusion polie (Figure 58).

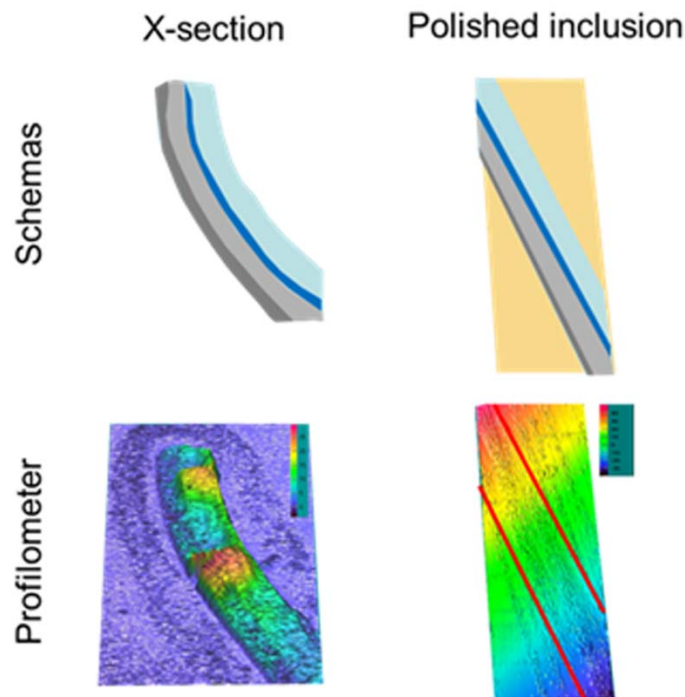


Figure 58 : Représentation 3D de la surface d'une peinture automobile en fonction du type de préparation d'échantillon. Le haut de la figure illustre de façon schématique les préparations d'échantillon, à gauche une coupe microtomique et à droite une inclusion polie contenant l'éclat de peinture. Le bas de la figure montre les images 3D de surfaces obtenues à l'aide d'une profilomètre laser (Lambert et al., 2014).

Le profilomètre utilisé permet également de mesurer la rugosité de surface en fonction de la préparation d'échantillon afin d'avoir une mesure objective des différences observées. Les rugosités de surface moyennes en fonction du type d'échantillon sont présentées dans la Figure 59.

Sample	Sampling process	R_a (μm)
Blue Fiat Punto paint chip	Cross-section	0.399
	Polished inclusion	0.287
SRM2241	Smooth side	0.060
	Frosted side	1.080

Figure 59 : Rugosité de surface moyenne (R_a) en fonction de la préparation d'échantillon. Les valeurs mesurées sont présentées autant pour l'échantillon de peinture automobile que celles effectuées sur le matériau standard de NIST SRM2241 (Lambert et al., 2014).

Ces résultats confirment les différences d'aspect de surface entre une inclusion polie et une coupe transversale de peinture automobile. L'hypothèse selon laquelle cette rugosité de surface aurait une influence sur la variabilité des mesures Raman est finalement confirmée par l'analyse d'un matériau standard de référence (NIST SRM22441), servant dans la calibration de l'intensité du signal Raman (traité dans la suite de cette recherche). Ce standard comporte en effet deux faces différentes, une surface lisse et une surface rugueuse, dont les mesures de rugosités de surface moyennes sont présentées dans la Figure 59 et conformes avec les données de la littérature (Choquette et al., 2007). Une série de mesures sur chaque type de surface est effectuée et traitée de la même manière qu'auparavant s'agissant des peintures automobiles. Les mêmes différences de distributions entre types de surface peuvent être observées dans la Figure 60 illustrant les résultats de l'expérience sur le matériau standard.

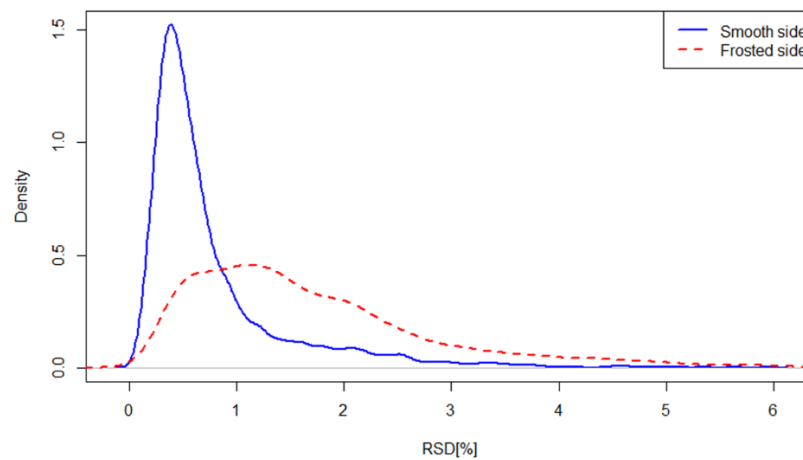


Figure 60 : Distribution des RSD de spectres Raman réalisés sur le standard NIST SRM2241, en fonction de la surface considérée. La surface lisse est représentée en trait continu bleu, et la surface rugueuse en traits-tillés rouges (Lambert et al., 2014).

Cette partie expérimentale a démontré l'influence de la préparation de l'échantillon sur la variabilité de la mesure par spectroscopie Raman sur des échantillons de peintures automobiles. De plus, la cause de cette variabilité est démontrée comme provenant de la rugosité de surface de l'échantillon. Il est finalement préconisé de procéder à un polissage de l'inclusion contenant l'éclat de peinture, afin d'obtenir des mesures présentant moins de variabilité que celle induite par l'utilisation de coupes microtomiques.

9.2 CALIBRATIONS

L'influence de la préparation d'échantillon de peintures automobiles sur la variabilité des spectres Raman mise en évidence, un processus de préparation d'échantillon par polissage de l'inclusion a été choisi et mis en place dans le cadre de cette recherche. A la suite de cela, les erreurs systématiques produites par l'instrument sont traitées par des procédures de calibration afin de les limiter et valider les données acquises. Dans ce cadre, il est possible de distinguer deux types de calibrations en fonction des axes d'un spectre Raman. L'abscisse, représentant les décalages Raman (Raman shift) en nombres d'ondes, et l'ordonnée, représentant l'intensité pour chaque nombre d'onde, seront traités différemment dans les sous-chapitres suivants.

Ces calibrations tendent à limiter les effets de variations provenant du réseau de diffraction, de la longueur d'onde du laser, des fluctuations de température, et finalement de la variation entre spectromètres Raman (Mann & Vickers, 2001).

La précision des fréquences d'un spectre Raman est cruciale et plus problématique qu'en spectroscopie infrarouge. En effet, comme défini dans la partie théorique de cette recherche, l'énergie mesurée en spectroscopie Raman (Raman shift) résulte de la différence entre la longueur d'onde incidente (du laser) et la longueur d'onde provenant de la diffusion Raman, contrairement à la FTIR qui mesure uniquement une énergie d'absorption. Des erreurs systématiques peuvent donc se répercutées tant au niveau de la longueur d'onde incidente que dans la détection du rayonnement émis (McCreery, 2000d). De plus, afin d'obtenir un spectre avec la même précision, la spectroscopie Raman doit avoir une meilleure précision relative que la FTIR. Si l'on considère une vibration à 1000cm^{-1} mesurée en FTIR avec une précision de 1cm^{-1} , cela requiert une précision relative de 0.01%. Dans le cas d'un spectre Raman mesuré avec un laser à 785nm (nombre d'onde absolu de $12'739\text{cm}^{-1}$), cette même vibration à $1'000\text{cm}^{-1}$ (Raman shift) avec une précision de 1cm^{-1} , requiert une précision de 0.0085%, du fait du nombre d'onde absolu correspondant (Raman shift de $1'000\text{cm}^{-1}$ mesuré avec un laser 785nm correspond à un nombre d'onde absolu de $11'739\text{cm}^{-1}$) (McCreery, 2000d)

9.2.1 CALIBRATION DE L'ÉCHELLE DES FRÉQUENCES (RAMAN SHIFT)

Le laser peut par exemple induire des variations qui peuvent être de fluctuations d'intensité ou de changement de mode. En effet, il se peut que le système laser, prévu pour émettre une certaine longueur d'onde pour un mode d'émission stimulée (voir chapitre sur les lasers), se mette à émettre à une autre longueur d'onde. Cet effet peut se produire lorsqu'il y a des changements de température (spécialement s'il s'agit d'un laser à diodes, qui sont très sensibles à ces variations), ou s'il y a des vibrations du système optique composant le laser. La longueur d'onde d'émission n'est donc plus celle attendue et il se produit un décalage dans l'échelle des Raman shift (Mann & Vickers, 2001).

L'échelle des fréquences peut être calibrée à l'aide de standards d'émission, par exemple des lampes néon, argon ou à mercure qui produise des bandes d'émission précises et connues. Pour procéder à ce type de calibration des décalages Raman (Raman shift), il est néanmoins primordial de connaître précisément la longueur d'onde du laser considéré. Les fluctuations dues au laser ne seront ainsi pas prises en comptes, à moins que cela ne soit vérifié par une autre technique au préalable. Ces standards d'émission comportent néanmoins le désavantage d'être difficilement alignés et ne se trouvent souvent pas sur le même trajet optique que les échantillons analysés, ne corrigeant pas les différences produites par tous les éléments optiques du système.

Des standards de bandes Raman (Raman shift) sont également utilisés et comportent l'avantage de ne pas dépendre de la connaissance précise de la longueur d'onde du laser considéré. En effet, étant basés sur les décalages Raman, il n'est pas nécessaire de connaître la longueur d'onde de la lumière incidente. De plus, il est plus aisé de placer ces standards de façon identique à un échantillon, prenant ainsi en considération tout le trajet optique. Le plus répandu et le plus simple d'application de ce type de standard est une plaquette de silicium (Si) qui possède une bande étroite à 520cm^{-1} , permettant en une mesure rapide de calibrer l'abscisse des spectres Raman (Vandenabeele, 2013). Cette calibration ne prend néanmoins pas une large gamme de fréquences en considération, étant basée sur un seul pic. Le guide de l'ASTM portant sur les standards pour la calibration des décalages Raman recommande l'utilisation de huit matériaux comportant plusieurs bandes Raman connues sur un plus grand domaine spectral (ASTM E13 Committee, 2014). Parmi ceux-ci, il est possible d'utiliser le polystyrène qui possède 11 bandes Raman sur un domaine compris entre environ 621 et 3054cm^{-1} , comme illustré sur la Figure 61.

TABLE 8 Polystyrene

Average (cm ⁻¹) ± Standard Deviation	Relative Intensity
620.9 ± 0.69	16
795.8 ± 0.78	10
1001.4 ± 0.54	100
1031.8 ± 0.43	27
1155.3 ± 0.56	13
1450.5 ± 0.56	8
1583.1 ± 0.86	12
1602.3 ± 0.73	28
2852.4 ± 0.89	9
2904.5 ± 1.22	13
3054.3 ± 1.36	32

Figure 61 : Bandes caractéristiques du polystyrène, selon les standards de l'ASTM (ASTM E13 Committee, 2014).

La calibration de l'axe-x des spectres Raman de cette étude est faite à l'aide d'une plaquette de silicium, de façon automatisée avant chaque série de mesures. De plus, une vérification par la mesure d'un standard de polystyrène est effectuée et comparée aux valeurs de l'ASTM. Puis, un spectre de la couche de couleur d'un échantillon de peinture automobile est utilisé comme standard secondaire, afin de correspondre au type d'échantillons considérés dans cette recherche et évaluer la répétabilité de l'acquisition à court terme (McCreery, 2000d), permettant la validation de spectres acquis entre deux procédures de calibrations.

La procédure de calibration de l'abscisse des spectres Raman de cette recherche est résumée sur la Figure 62. Cette procédure sera effectuée chaque jour d'acquisition afin de valider les spectres obtenus pour chaque série de mesures.

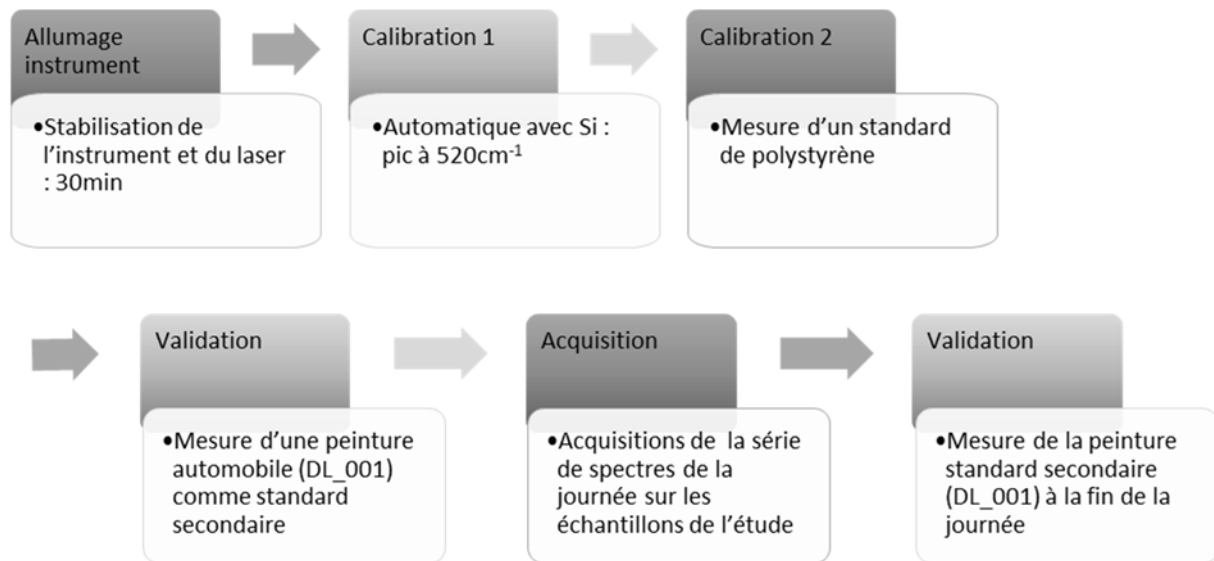


Figure 62 : Procédure de calibration de l'abscisse des spectres Raman pratiquée dans le cadre de cette recherche.

9.2.2 CALIBRATION D'UNE FONCTION RÉPONSE (INTENSITÉ RAMAN)

La fonction de réponse d'un instrument correspond à l'intensité donnée sur un spectre mesuré pour chaque nombre d'onde. Cette intensité ne dépend pas uniquement des vibrations actives en Raman et de l'intensité du rayonnement incident, mais aussi de l'efficacité quantique du détecteur, de la longueur d'onde du laser, du réseau de diffraction, etc. (McCreery, 2000d). La fonction réponse d'un spectromètre dépend de l'entier du système et peut donc provoquer des différences importantes entre spectres de différents instruments. Cela n'est pas problématique, lorsque seules les données qualitatives sont utilisées (positions des pics), ou lorsqu'une comparaison est faite sur le même instrument. Néanmoins, la correction dépendante de la fonction réponse de l'instrument est primordiale dans la création et l'utilisation d'une base de données où différents spectromètres sont utilisés et où les données quantitatives ou semi-quantitatives (intensités relatives) sont exploitées. Une base de données internationale, de même type qu'EUCAP, contenant des spectres Raman devrait donc prévoir ce type de correction.

Afin de corriger l'échelle de l'intensité Raman, il est possible d'utiliser des standards d'émission, telle une lampe de tungstène, qui est la méthode la plus répandue (McCreery, 2000d). La courbe d'émission en fonction de la longueur d'onde est connue pour ces standards, ce qui permet de calculer la correction à appliquer à la réponse de l'instrument par rapport aux données théoriques. Cette correction peut ensuite être appliquée aux spectres des échantillons analysés. En connaissant la longueur d'onde du laser employé et le domaine spectral considéré, il est possible de déterminer une fonction de correction. Ces standards comportent le désavantage de ne pas être positionné à l'emplacement de l'échantillon, et ne prennent donc pas en compte le même trajet optique.

De la même manière que pour la calibration de l'abscisse, il est possible d'utiliser des matériaux standards pour la calibration de l'intensité Raman. Ces matériaux présentent une luminescence reproductible pour les longueurs d'onde incidentes considérées. L'intensité de cette luminescence permet de définir une fonction réponse connue et certifiée du standard pour un laser. L'acquisition d'un spectre du standard avec l'instrument utilisé permet de calculer une fonction de correction pour chaque nombre d'onde du domaine spectral considéré. Cette fonction de correction peut ensuite être appliquée aux spectres subséquents. Ce type de standard comporte l'avantage de pouvoir être placé à la manière d'un échantillon et corrige donc le même trajet optique que celui parcouru lors de l'acquisition d'un échantillon. Ces standards de luminescence présentent néanmoins le désavantage de n'être calibré que pour une ou deux longueurs d'onde d'excitation, alors que les standards d'émission peuvent être utilisés pour plusieurs lasers. Des matériaux luminescents provenant de l'organisme de standards NIST peuvent ainsi être utilisés afin de calibrer l'échelle de l'intensité de spectres Raman (McCreery, 2000d).

9.3 INFLUENCE DES STANDARDS DE LUMINESCENCE SUR L'APPLICATION D'OUTILS CHIMIOMÉTRIQUES À DES PEINTURES AUTOMOBILES

L'utilisation des standards SRM2241 (Standard Reference Material pour une longueur d'onde d'excitation de 785nm) et SRM2243 (longueurs d'onde d'excitation de 488 et 514nm) est testée sur des spectres de couches de couleur de peintures automobiles, afin d'évaluer l'influence de ce type de calibration sur des traitements chimio-métriques exploratoires. Le standard SRM2241 (785nm) est composé de verre (contenant des oxydes de silicium, de sodium et de bore) dopé avec de l'oxyde de chrome (Cr_2O_3). Le standard SRM2243 (488nm et 514nm) est lui composé d'un verre dopé aux oxydes de bore et de manganèse (Choquette et al., 2007). Ces verres sont disposés sur des plaquettes porte-objets. Ils possèdent deux faces, comme montré dans l'étude de l'influence de la rugosité de surface, une lisse et une rugueuse. Les mesures se font sur la surface rugueuse, ce qui permet de déterminer plus facilement le plan de focalisation.

La réponse certifiée des standards permet de calculer la fonction de correction à appliquer aux spectres de cette étude. Les matériaux fluorescents sont donc mesurés sur le même domaine spectral et à l'aide des mêmes optiques que les échantillons, afin de prendre en compte l'entier du système dans la correction de la fonction réponse du spectromètre. Le processus permettant de calculer la fonction de correction à appliquer aux acquisitions d'un système Raman pour une configuration donnée est schématisé sur la Figure 63.

L'influence de l'application de ce type de calibration est évaluée sur des échantillons de peintures de différents véhicules de même couleur (bleu en l'occurrence), après des traitements chimio-métriques exploratoires. En plus de cet aspect, le bénéfice de cette calibration lors de l'utilisation de deux spectromètres différents est également testé.

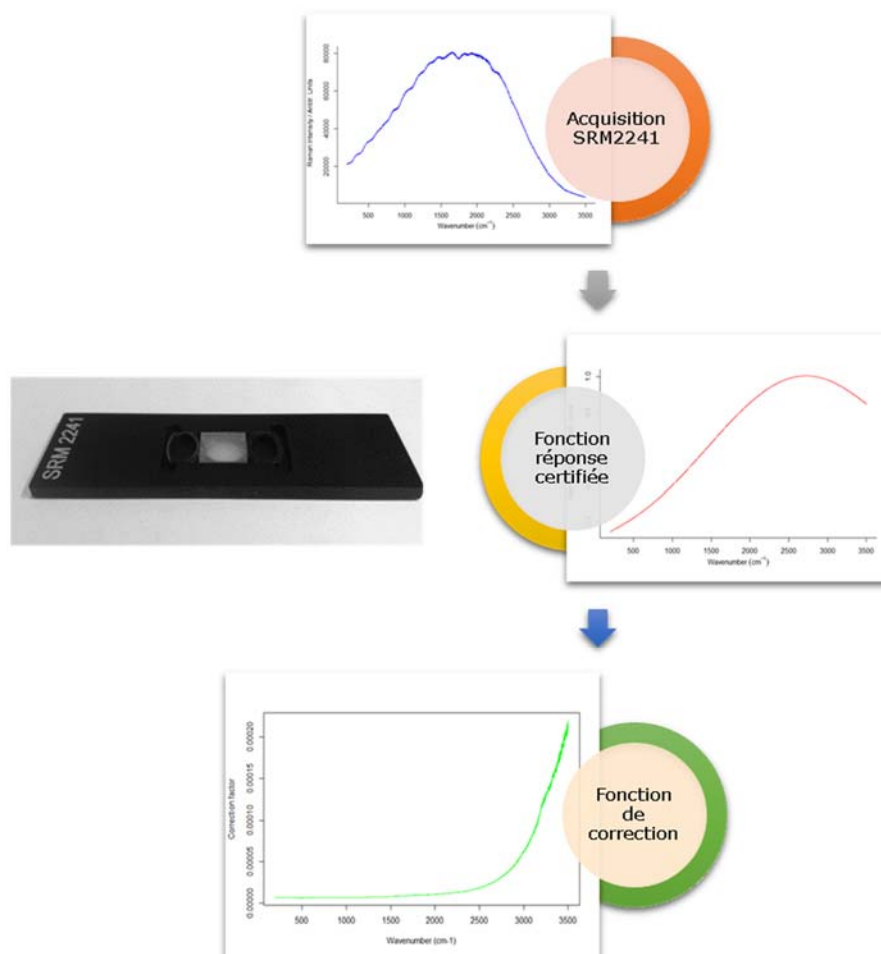


Figure 63 : Schématisation de la procédure de calibration de l'intensité à l'aide du standard NIST SRM2241 (785nm). Une illustration du standard sur son porte-objet est présentée au milieu de la figure. Une mesure est effectuée avec la même configuration que celle employée pour les échantillons (haut de la figure). La réponse certifiée (milieu de figure) permet ensuite de calculer une fonction de correction (en bas de figure) qui sera appliquée aux spectres des échantillons.

9.3.1 MATÉRIEL & MÉTHODES

Les deux spectromètres employés dans cette partie afin d'évaluer les différences entre instrument en fonction de l'application d'une calibration de la fonction réponse sont les suivants :

- Renishaw RM1000 : laser 785nm
- Renishaw InVia Reflex : laser 785nm

La calibration à l'aide des standards de fluorescence est évaluée sur un nombre restreint d'échantillons de couleur bleu :

- Peinture d'une VW Polo de 1999
- Peinture d'une VW Polo de 1998
- Peinture d'une Fiat Punto de 2000
- Peinture d'une Mazda 323 de 1998
- Peinture d'une Volvo V70 de 1999

Seule la couche de couleur des peintures automobiles est prise en considération, en préparant les échantillons dans une inclusion polie, comme recommandé précédemment. Le logiciel « R, version 3.0.2 » est utilisé pour tous les prétraitements par un algorithme développé dans cette étude, comprenant la correction de l'intensité en fonction des spectres des standards, le débruitage (« loess »), une correction de la ligne de base polynomiale et une normalisation SNV. Les outils chimiométriques (PCA et HCA) ont été appliqués à l'aide du logiciel « Unscrambler X, version 10.1 » de CAMO Software.

9.3.2 RÉSULTATS

9.3.2.1 Peintures automobiles – comparaison entre spectromètres Raman

L'évaluation des différences entre les spectres provenant deux spectromètres Raman en fonction de la correction de l'intensité, est faite d'une part visuellement et par le calcul du coefficient de corrélation (de Pearson) entre les spectres sur l'entier du domaine spectral. 5 mesures par peinture et par spectromètre sont réalisées afin d'évaluer l'intra-variabilité sur un même spectromètre et l'intra-variabilité comprenant les données des deux spectromètres (intra deux spectromètres).

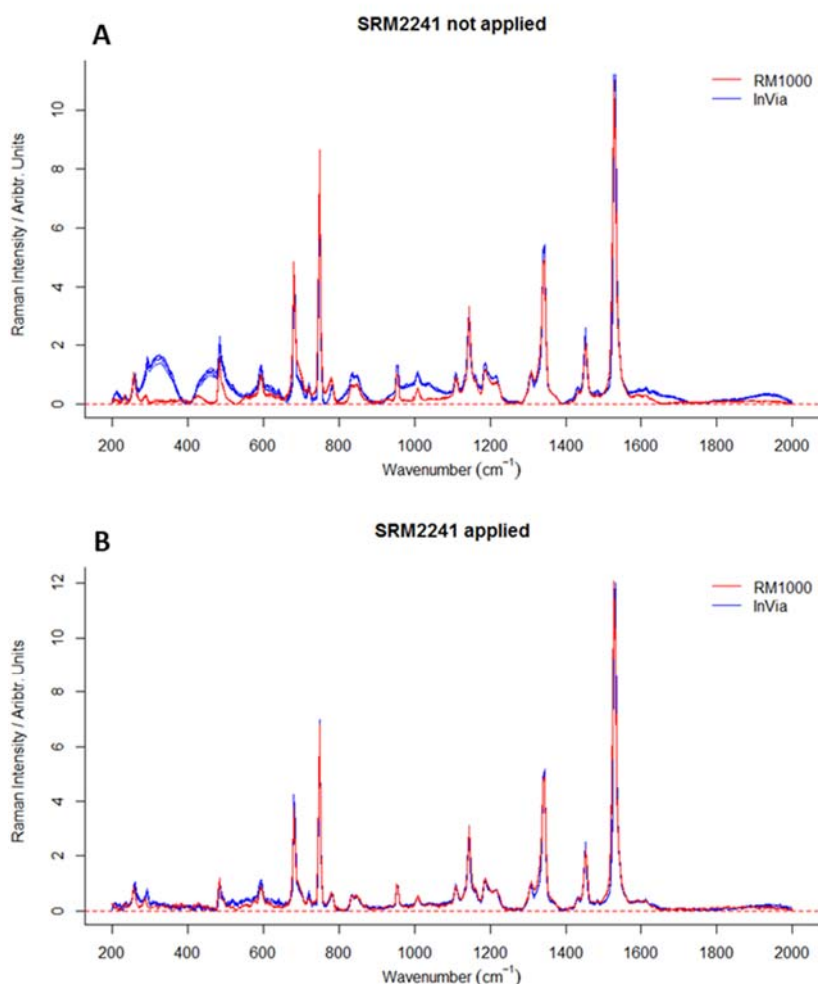


Figure 64 : Spectres Raman de la couche de couleur de la Fiat Punto (2000) en fonction de l'instrument et de la correction de la fonction réponse. Les spectres en A correspondent à l'acquisition sans correction de l'intensité. Les spectres en B correspondent aux mêmes spectres traités à l'aide de la correction basée sur le standard NIST SRM2241 (pour une acquisition avec un laser à 785nm). Les spectres bleus proviennent du spectromètre Renishaw inVia, alors que les spectres rouges correspondent au Renishaw RM1000.

La Figure 64 illustre un exemple des différences visuellement observables entre spectromètres en fonction de l'application de la calibration de l'axe de l'intensité des spectres Raman de la Fiat Punto de 2000. Les spectres sont visuellement superposables après la correction de la fonction réponse des instruments, alors que l'utilisation des données non calibrées, même après les prétraitements précités, induit des différences non négligeables (Figure 64a). La région entre 200 et 1100 cm^{-1} présente en effet de grandes différences, particulièrement concernant la ligne de base qui possède un motif sinusoïdal pour le spectromètre inVia. Ceci n'est pas corrigé par l'algorithme de suppression de la ligne de base. Après investigation sur les causes de ce phénomène ondulatoire se retrouvant sur tous les spectres de cette étude, il en ressort que cela provenait d'un défaut du filtre de rejet pour cette longueur d'onde (785nm). L'utilisation de la correction de la fonction réponse permet ainsi de pallier à ce type de défauts. Le filtre en question a néanmoins été remplacé à la suite de cette étude.

Les matrices de corrélation entre spectres en fonction du type d'instrument et de l'utilisation du standard permettent de se rendre compte de l'amélioration apportée par ce type de calibration. Le Tableau 16 regroupe les valeurs de corrélations moyennes pour chaque peinture, en fonction de l'instrument et de l'utilisation de la calibration à l'aide du standard SRM2241 (785nm). Cette visualisation permet de se rendre compte globalement de l'apport de la calibration sur chaque matrice de corrélation. De plus grandes valeurs de corrélation sont observées après calibration de la fonction réponse des instruments. Que cela concerne les spectres d'un même instrument ou de spectromètres différents, la similarité (coefficient de Pearson moyen) entre les spectres est augmentée.

Tableau 16 : coefficients de corrélation moyens entre spectres en fonction de l'instrument et de l'utilisation du standard SRM2241 (785nm)

	SANS CORRECTION			AVEC CORRECTION SRM2241		
	Intra inVia	Intra RM1000	Inter instruments	Intra inVia	Intra RM1000	Inter instruments
VW Polo 1999	0.9825	0.9254	0.5732	0.9668	0.9330	0.8604
VW Polo 1998	0.9689	0.9832	0.4616	0.9607	0.9832	0.6069
Fiat Punto 2000	0.9979	0.9993	0.9233	0.9985	0.9993	0.9689
Mazda 323 1998	0.9906	0.9931	0.9812	0.9913	0.9935	0.9883
Volvo V70 1999	0.9937	0.9868	0.9503	0.9936	0.9881	0.9560

Des résultats similaires sont obtenus avec le laser 514nm et l'utilisation du standard SRM2243, comme illustré dans le Tableau 17. Néanmoins les différences sont moins importantes que concernant le laser 785nm. Ceci peut s'expliquer par le défaut découvert sur le filtre de rejet pour la longueur d'onde incidente de 785nm.

Tableau 17 : coefficients de corrélation moyens entre spectres en fonction de l'instrument et de l'utilisation du standard SRM2243 (514nm)

	SANS CORRECTION			AVEC CORRECTION SRM2243		
	Intra inVia	Intra RM1000	Inter instruments	Intra inVia	Intra RM1000	Inter instruments
VW Polo 1999	0.9828	0.9856	0.9789	0.9822	0.9840	0.9829
VW Polo 1998	0.9554	0.9907	0.9389	0.9565	0.9866	0.9382
Fiat Punto 2000	0.9930	0.9969	0.9774	0.9928	0.9965	0.9838
Mazda 323 1998	0.9864	0.9964	0.9793	0.9728	0.9960	0.9736
Volvo V70 1999	0.9366	0.9953	0.9205	0.9371	0.9930	0.8334

9.3.2.2 Peintures automobiles – application d'outils chimiométriques exploratoires

Afin de tester l'influence de la calibration de la fonction réponse des spectromètres Raman sur des outils chimiométriques, les données provenant des acquisitions sous le laser 785nm sont utilisées à travers deux outils exploratoires communément utilisés : la PCA et l'HCA.

Les projections selon les deux premières composantes principales de la PCA en fonction de la calibration sont illustrées dans la Figure 65. Ces deux composantes principales représentent 78% et 80% de la variance totale entre les spectres Raman des échantillons, respectivement sans et avec l'utilisation du standard SRM2241.

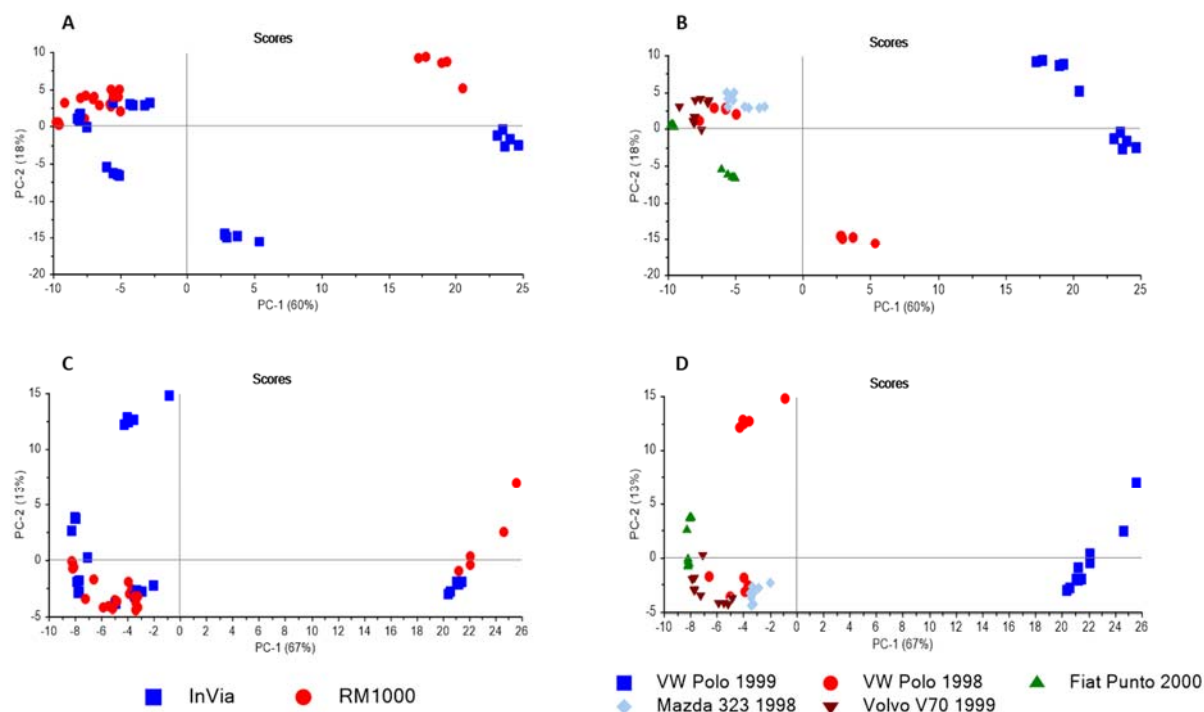


Figure 65 : Projection des deux premières composantes principales de la PCA sur l'ensemble des spectres Raman de cette étude. Cette PCA est effectuée sans (A et B) et avec (C et D) la calibration de l'intensité avec le standard SRM2241 (785nm). Les spectres sont représentés par des points de couleurs et formes différentes en fonction du spectromètre Raman utilisé pour l'acquisition (A et C) et en fonction des échantillons desquels ils sont issus (B et D).

Dans un cas idéal, les spectres obtenus avec les deux instruments devraient se superposer, ou du moins leur dispersion devrait se confondre. Or sans l'application de la calibration, les scores des spectres de la VW Polo de 1999 forment visuellement deux groupes distincts (Figure 65a-b). De plus, après application de la correction de l'intensité, les deux groupes ne forment plus qu'un (Figure 65c-d). La visualisation des autres groupes n'est pas aisée, à cause de la variance que semble représenter les spectres de l'échantillon de la VW Polo 1999 au sein de tous les échantillons de cette étude. En effet, l'étude des loadings (Figure 66) de la première composante principale (concernant les spectres corrigés) montre l'importance des nombres d'ondes correspondants aux pics majoritaires de deux pigments bleus. Les valeurs positives sont dominées par les pics correspondant au pigment PB15 (Pigment Blue 15, C. I.), alors que les valeurs négatives le sont par les pics correspondant au pigment PB60 (Pigment Blue 60, C. I.).

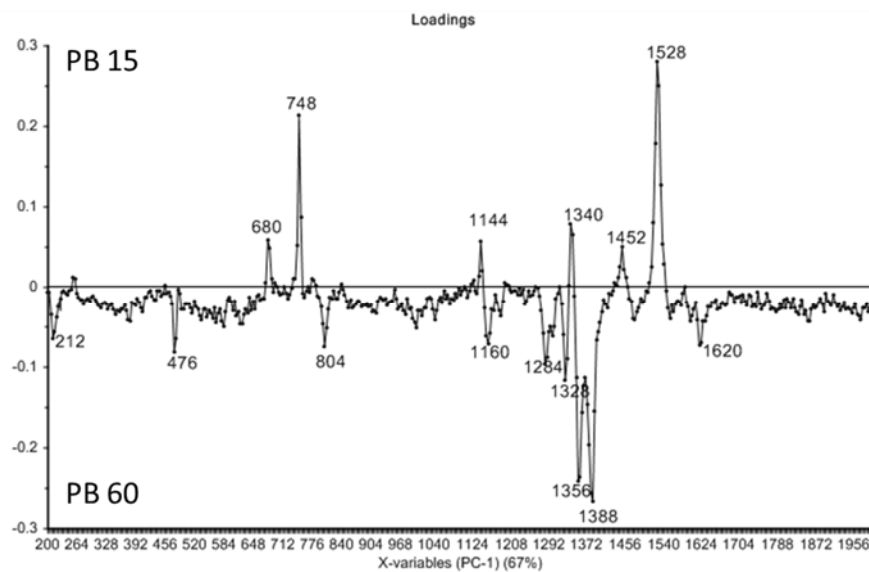


Figure 66 : Loadings de la première composante principale (PC1) de la PCA des données corrigées avec le standard SRM2241. Les pics indiqués sur les valeurs positives sont liés au Pigment Blue 15 (C. I.), alors que les valeurs négatives sont majoritairement liées au Pigment Blue 60 (C. I.).

La caractérisation des pigments majoritaires au sein des échantillons de cette application montre effectivement que tous les échantillons présentent le pigment PB15, à l'exception de la VW Polo de 1999 qui présente le pigment PB60 (Palenik et al., 2011). La caractérisation du pigment majoritaire est illustrée par la Figure 67, où une comparaison est présentée entre un standard du PB60 (Fremout & Saverwyns, 2012) avec un spectre représentatif corrigé de l'échantillon provenant de la VW Polo de 1999.

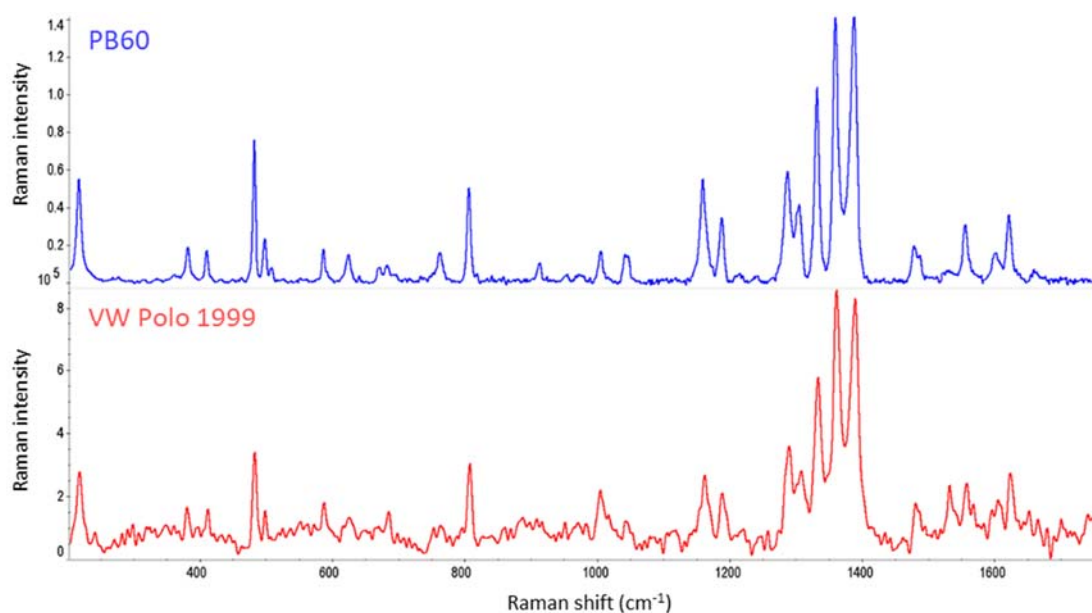


Figure 67 : Comparaison entre un spectre représentatif de l'échantillon provenant de la VW Polo de 1999 (en bas), avec un spectre standard du pigment PB60 (en haut) (Fremout & Saverwyns, 2012).

Concernant les autres échantillons, une caractérisation plus détaillée permet de définir quel pigment de la famille des phthalocyanines bleues (PB15) se retrouve dans les peintures considérées. L'échantillon provenant de la VW de 1998 contient donc le pigment PB15:3, alors que les autres contiennent le pigment PB15:1 (illustré sur la Figure 68). Cette différenciation se base sur la littérature spécialisée, particulièrement sur les différences d'intensités relatives entre les pics à environ 748 et 681 cm^{-1} , ainsi que le Raman shift du pic à environ 1525-1530 cm^{-1} (Scherrer et al., 2009).

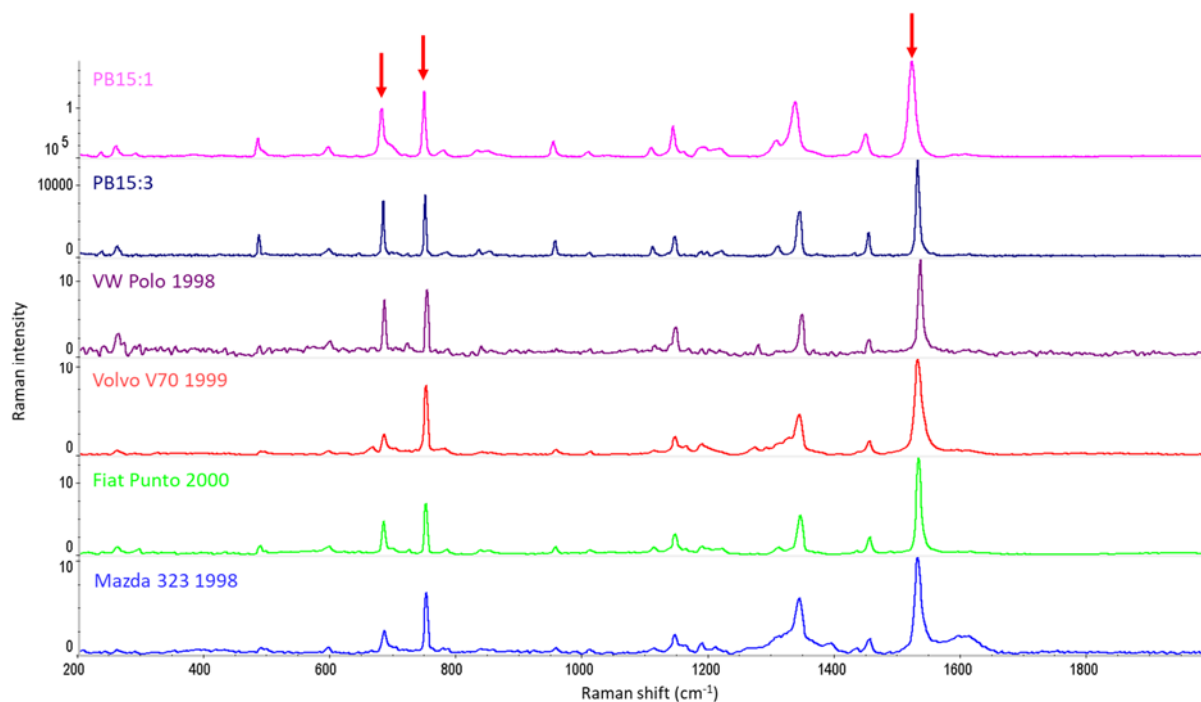


Figure 68 : Comparaison entre un spectre représentatif des échantillons (en bas), avec un spectre standard du pigment PB15:1 et PB15:3 (en haut) (Fremout & Saverwyns, 2012). Les pics permettant la discrimination entre PB15:1 et PB15:3, par leur shift et/ou leurs intensités relatives, sont indiqués d'une flèche rouge.

Une seconde analyse en composantes principales est donc réalisée sur tous les spectres à l'exception des échantillons de marque VW. La Figure 69 illustre la projection des deux premières composantes principales pour ce sous-ensemble de données. Les deux premières PC représentent ainsi 78% et 84% de la variance totale, respectivement sans et avec la calibration de l'intensité.

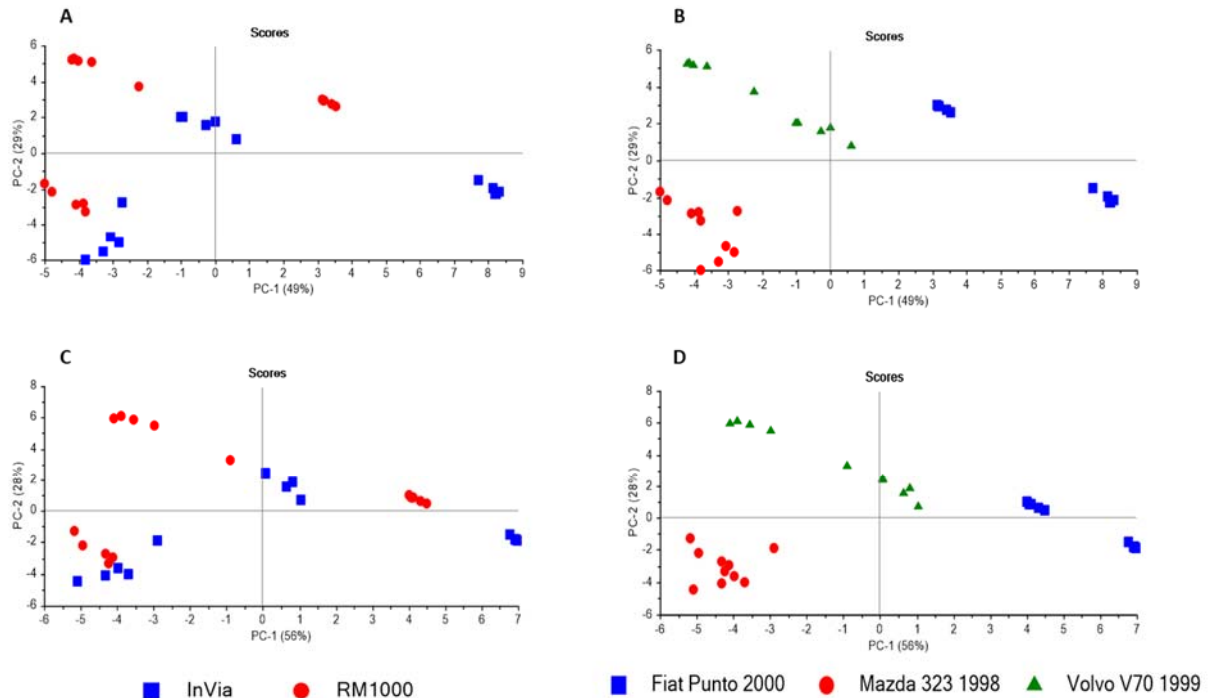


Figure 69 : Projection des deux premières composantes principales de la PCA sur le sous-ensemble (sans les échantillons VW) des spectres Raman de cette étude. Cette PCA est effectuée sans (A et B) et avec (C et D) la calibration de l'intensité avec le standard SRM2241 (785nm). Les spectres sont représentés par des points de couleurs et formes différentes en fonction du spectromètre Raman utilisé pour l'acquisition (A et C) et en fonction des échantillons desquels ils sont issus (B et D).

Cette nouvelle PCA permet de mettre en évidence une plus faible dispersion entre les mesures faites avec les deux spectromètres Raman lors de l'application d'une calibration à l'aide du standard SRM2241. Cela est d'autant plus visible pour les spectres de la Mazda et celles de la Fiat (Figure 69).

Une HCA sur les scores de la PCA effectuée sur le même sous-ensemble de données (les véhicules VW mis à part) permet de mieux s'en rendre compte. L'algorithme choisi dans ce cadre est la méthode du voisin le plus éloigné (complete linkage) avec le coefficient de corrélation comme mesure de distance. La Figure 70 montre le dendrogramme de l'HCA obtenu sur les données sans calibration de l'échelle de l'intensité. Les échantillons sont colorés en fonction de leur appartenance à un groupe, sachant que leur nombre est fixé à 3. Ainsi les analyses provenant du véhicule Mazda forment un groupe (en vert), alors que les analyses provenant de la Volvo et de la Fiat sont mélangées dans les deux autres groupes (rouge et bleu).

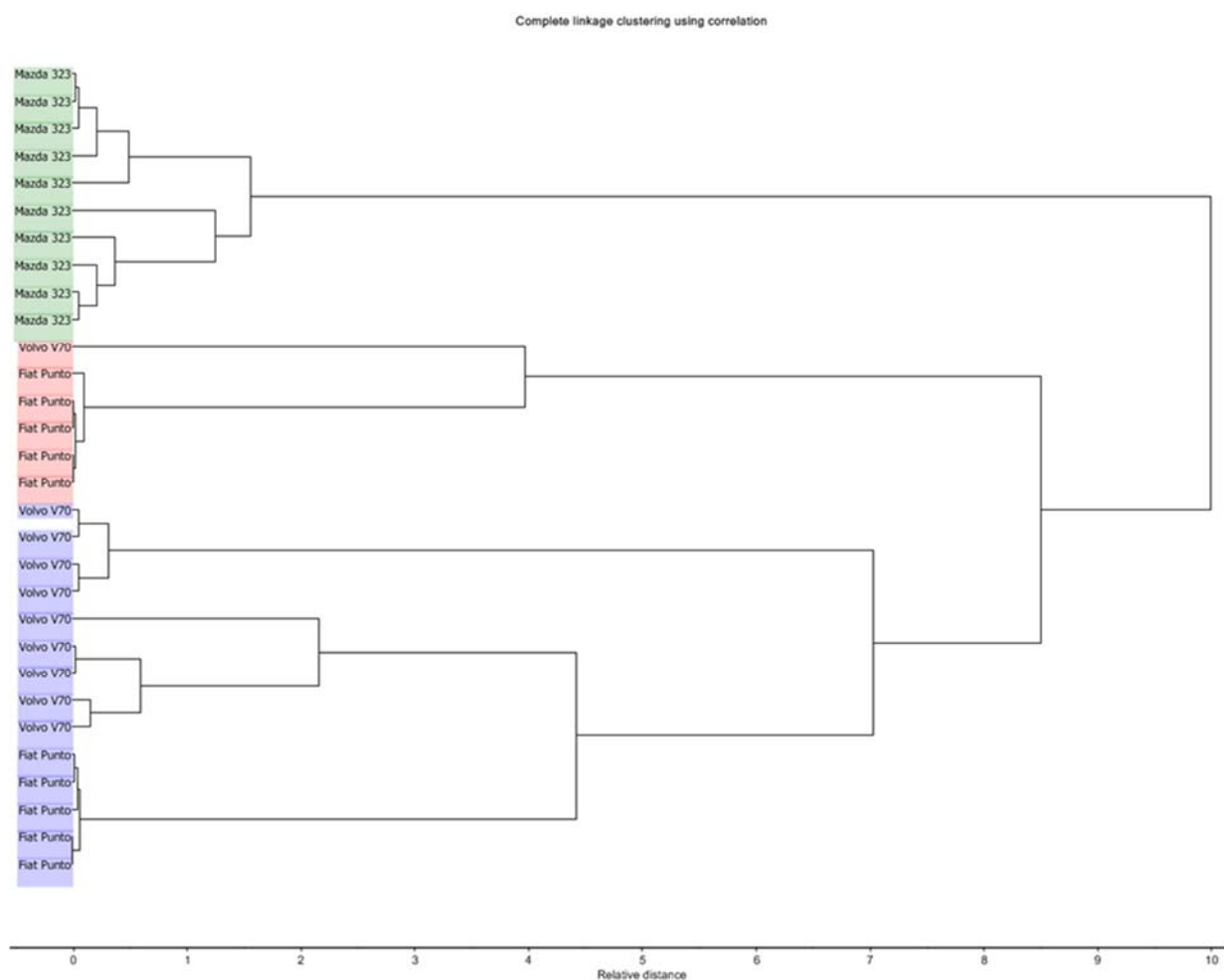


Figure 70 : Dendrogramme de l'HCA sur les scores de la PCA effectuée sur le sous-ensemble de données (omission des échantillons VW), méthode complete linkage avec le coefficient de corrélation comme mesure de distance. Les couleurs (vert, rouge, bleu) indiquent les groupes formés pour un nombre fixé à trois. Ces données correspondent aux mesures sans application de la calibration de l'intensité (SRM2241).

L'HCA effectuée sur les scores de la PCA des analyses avec calibration de l'intensité est présentée également sous la forme d'un dendrogramme sur la Figure 71. Contrairement à ce qui a été observé sans la calibration, les analyses forment trois groupes distincts correspondant aux trois marques et modèles de véhicules utilisés dans cette étude, sans qu'il y ait un mélange entre des analyses de différents véhicules.

L'utilité de la calibration de l'axe de l'intensité Raman par l'utilisation de standards fluorescents est ainsi démontrée dans le contexte de l'analyse de peintures automobiles en criminalistique. Cela permet de limiter les différences entre spectromètres Raman et améliore donc la comparabilité de spectres provenant de différents instruments. Dans le cadre de la création de bases de données de spectres Raman, cette calibration est d'autant plus importante étant dédiées à la comparaison avec une multitude d'instruments. L'application d'outils chimiométriques exploratoires montrent l'importance de cette calibration sur la dispersion des données lorsque plusieurs spectromètres sont employés. Finalement, l'utilisation d'algorithmes de prétraitements mathématiques sans calibration ne permet pas à elle seule de pallier aux différences entre instruments. Sur la base de ces constatations, ce type de calibration encore trop rarement réalisée dans un contexte forensique, devrait faire partie intégrante d'une procédure d'acquisition de spectres Raman.

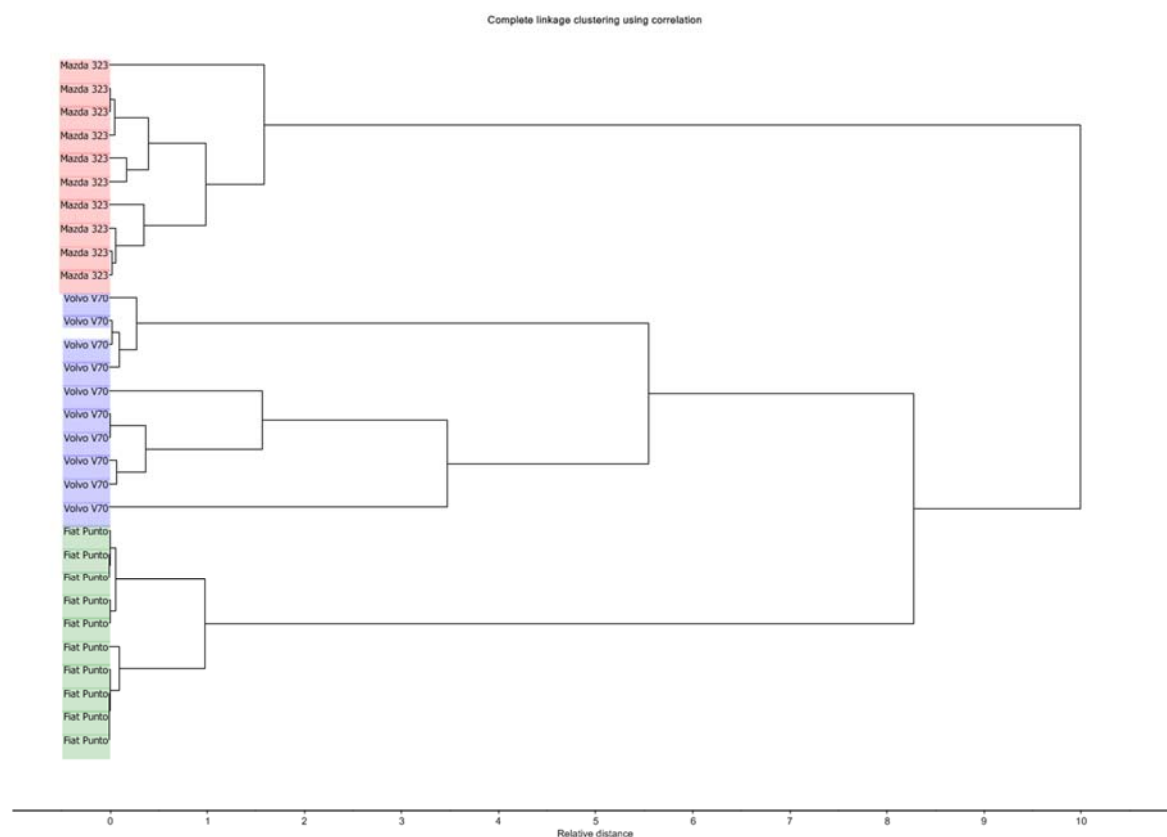


Figure 71 : Dendrogramme de l'HCA sur les scores de la PCA effectuée sur le sous-ensemble de données (omission des échantillons VW), méthode complete linkage avec le coefficient de corrélation comme mesure de distance. Les couleurs (vert, rouge, bleu) indiquent les groupes formés pour un nombre fixé à trois. Ces données correspondent aux mesures avec application de la calibration de l'intensité (SRM2241).

9.4 TESTS PRÉLIMINAIRES

Les études présentées jusqu'ici (chapitres 9.1 à 9.3) forment un ensemble d'études initiales ayant été réalisées sur un nombre d'échantillons restreint et ne correspondant pas à l'échantillonnage global de peintures automobiles de cette thèse (présenté au chapitre 8). Cette première série d'expérimentations a permis de se familiariser avec la technique (spectroscopie Raman), ainsi que de mettre en évidence la première étape de préparation d'échantillon comme élément important influençant la variabilité de la mesure. De plus, ces études ont également permis de mettre en évidence le potentiel d'utilisation de standards de luminescence dans une procédure globale de calibration de spectres Raman. Cet ensemble d'études initiales sera mentionné sous l'appellation de "tests préliminaires" dans la suite de cette thèse.

9.5 PROCÉDURE D'ACQUISITION

Sur la base des tests préliminaires et plus généralement des considérations des différentes calibrations présentées précédemment, une procédure d'acquisition de spectres Raman est mise en place. Celle-ci comprend l'intégration des prétraitements du signal choisis dans les précédents chapitres. La procédure peut être ainsi schématisée selon la Figure 72. Avec l'intérêt grandissant de création et d'utilisation de bases de données de spectres Raman, l'élaboration d'un protocole d'analyse est primordial et est mis en avant par nombres d'études afin de limiter les variations provenant des différents instruments et non des échantillons analysés (Fremout & Saverwyns, 2012; Hutsebaut et al., 2005; Kunkel et al., 2011; Rodriguez et al., 2011; Shaheen & Manoharan, 1999). Ces études montrent le besoin de calibrer les deux axes d'un spectre Raman, la fréquence et l'intensité, afin de permettre une meilleure comparabilité entre différents instruments. Un standard de l'ASTM traitant de la performance d'un spectromètre Raman définit également une procédure de calibration comprenant à la fois l'abscisse, qui ne devrait pas varier au-delà de 0.4cm^{-1} , et l'intensité qui devrait avoir une reproductibilité supérieure à 90% (ASTM E13 Committee, 2007). La procédure mise en place est inspirée de la littérature spécialisée (McCreery, 2000d) et des études précitées.

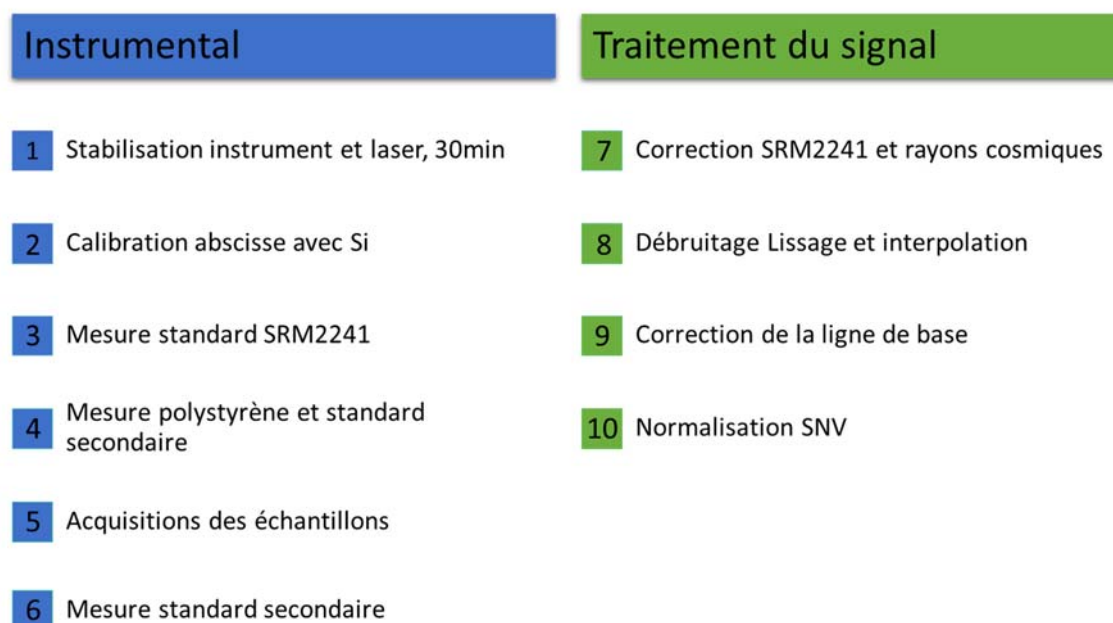


Figure 72 : Schématisation de la procédure d'acquisition et de traitements des spectres Raman.

Le protocole illustré dans la Figure 72 peut être décrit selon les étapes suivantes :

- 1) L'instrument et le laser (785nm) sont allumés et stabilisés durant 30 minutes.
- 2) Une calibration de l'abscisse pour les nombres d'ondes absolus est effectuée par le fabricant à l'aide d'un standard d'émission interne. L'échelle des décalages Raman (Raman shift) est calibrée par l'utilisateur en effectuant une mesure d'un standard de silicium interne. La position du pic à 520cm^{-1} est vérifiée et corrigée par l'utilisateur.
- 3) Un standard de fluorescence (SRM2241) pour le laser 785nm de l'institut NIST est mesuré sur le même domaine spectral que les échantillons à analyser, ainsi que sous le même trajet optique (objectif compris). Ceci permet de définir la correction à apporter à la fonction réponse de l'instrument.

- 4) Un spectre d'un standard de polystyrène est acquis sous les mêmes conditions que le standard SRM2241, ainsi qu'un standard secondaire choisi parmi les échantillons de peintures automobiles de cette étude. Cette procédure permet de vérifier les calibrations des axes effectuées, ainsi que la stabilité de la réponse de l'instrument pour un échantillon de même type que ceux analysés dans le cadre de cette recherche.

Les positions des pics principaux du standard de polystyrène sur le domaine considéré (huit pics en l'occurrence entre 200 et 2'000 cm^{-1}) sont comparées aux valeurs de l'ASTM (ASTM E13 Committee, 2014). Lorsque la majorité des pics considérés ne sont pas compris dans un intervalle correspondant à trois déviations standards des tables de l'ASTM, une correction est effectuée. Il s'agit d'une régression linéaire afin de produire une fonction de correction de l'échelle entre les valeurs des pics détectés sur le spectre analysé et celles de l'ASTM. Cette fonction de correction est ensuite appliquée à tous les spectres d'une même série, selon un algorithme sur le logiciel R.

- 5) L'acquisition des échantillons est effectuée. Les paramètres de mesures sont définis par l'utilisateur selon le schéma de la Figure 73.

Afin de définir un signal optimal pour tout instrument, 80% de la capacité maximale du convertisseur analogue-digital (A/D) sera définie comme valeur seuil. Le convertisseur digital permet de définir le nombre de « coups » (counts) en fonction du signal électrique induit par les photons touchant le détecteur. Son nombre de bits détermine sa résolution ou sa capacité à convertir l'information en différents niveaux. Ainsi un convertisseur 16 bits permet un maximum de $2^{16}-1 = 65'535$ coups (intensité du signal Raman observé). 80% de cette valeur (52'428counts) est donc définie comme valeur maximale d'intensité lors de l'acquisition d'un spectre. N.B. : Les systèmes Renishaw comportent une correction de l'échelle de l'intensité qui ne donne pas par défaut le nombre de coups/pixel, mais un nombre d'électrons/nombre d'onde. Cette correction n'est pas constante sur toute la gamme de nombre d'onde considérée. Il est donc nécessaire d'enlever cette correction lorsque l'on veut se baser sur la valeur maximale du convertisseur A/D.

Trois boucles itératives définissent le protocole utilisé dans cette étude :

La puissance laser est tout d'abord modulée afin d'obtenir un maximum sans endommager l'échantillon ni saturer le détecteur, tout en respectant le maximum de 80% du convertisseur A/D. Tant qu'aucun de ces trois événements (dommages, saturation ou au-dessus du seuil) n'est réalisé, la puissance laser peut être augmentée. Dans le cas contraire, la puissance laser est diminuée.

Le temps d'exposition est ensuite optimisé selon le même schéma que celui pratiqué pour la puissance laser. Un minimum de 10secondes d'exposition du capteur est défini, permettant des acquisitions « SynchroScan » sur les systèmes Renishaw, afin d'obtenir des domaines énergétiques étendus tout en limitant les artefacts produits par l'acquisition de multiples plages de nombres d'onde.

Finalement, le nombre d'accumulations (nombre de scans successifs, permettant de diminuer le bruit aléatoire) est limité par le temps d'une mesure qui est fixée à un maximum de 8 minutes. Ce seuil permet de s'assurer que l'acquisition d'un échantillon avec 5 répétitions (réplicas), ne prennent pas plus de 40 minutes. De plus, un maximum de 4 accumulations est fixé afin de limiter le temps d'acquisition, mais également car seule une augmentation de 4 accumulations permettrait d'augmenter significativement le rapport signal-sur-bruit.

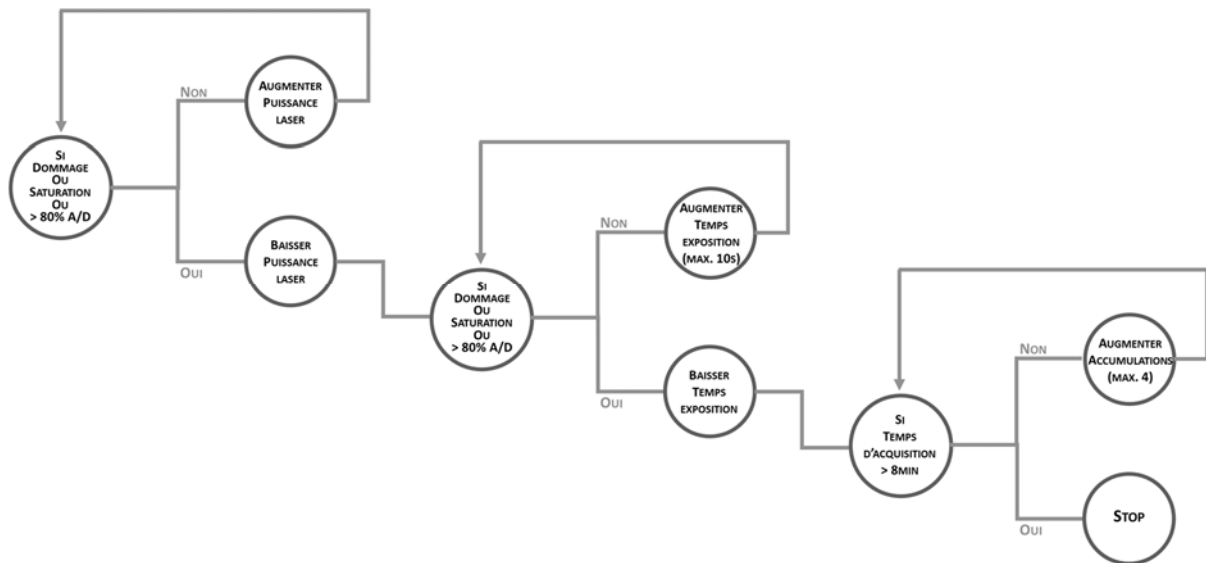


Figure 73 : Schématisation de l'ajustement des paramètres de mesure Raman pour optimiser l'acquisition. Le processus est décomposé en trois parties itératives, se basant sur le seuil du convertisseur du détecteur de l'instrument utilisé.

- 6) Le standard secondaire (peinture automobile) est de nouveau mesuré à la fin d'une série d'acquisitions, afin de vérifier la stabilité du système avant et après les acquisitions.
- 7) Tous les spectres obtenus dans les étapes précédentes sont corrigés par rapport à la fonction réponse de l'instrument. Cette fonction de correction est donnée par le spectre du standard SRM2241. Les rayons cosmiques peuvent ensuite être retirés du signal.
- 8) Les spectres sont ensuite prétraités à l'aide des outils définis auparavant pour le débruitage, le lissage et l'interpolation.
- 9) Cette étape est suivie d'une de correction de la ligne de base.
- 10) Finalement, une normalisation de type SNV est appliquée aux spectres mesurés.

9.6 TRAITEMENT DE LIGNE DE BASE

Parmi les algorithmes de traitement de ligne de base existant, deux types sont testés sur l'entier des 54 échantillons analysés dans le cadre de cette thèse. L'algorithme d'ajustement polynomial modifié de Lieber & Mahadevan-Jansen (2003) est confronté à un traitement de première dérivée utilisant un algorithme de Savitzky-Golay. Avant de comparer ces deux traitements, il est important de définir les paramètres optimaux pour chaque algorithme, selon deux critères principaux :

- 1) Conserver un maximum d'information du spectre brut
- 2) Minimiser la différence entre les spectres d'un même échantillon (pour autant que celui-ci soit considéré comme homogène)

9.6.1 AJUSTEMENT POLYNOMIAL MODIFIÉ (LIEBER & MAHADEVAN-JANSEN, 2003)

Cet algorithme fonctionne selon un ajustement polynomial basé sur les moindres carrés. Un ajustement polynomial classique est tout d'abord réalisé sur le spectre à traiter. La courbe d'ajustement est ensuite modifiée de sorte que les valeurs supérieures au spectre original sont réattribuées aux valeurs d'origines (Figure 74). Ce processus est itératif (entre 25 et 200 fois) jusqu'à ce qu'aucune valeur ne se situe sous la courbe d'ajustement. Cela permet de retirer progressivement les pics présents sur le signal et ainsi prendre en considération uniquement la ligne de base du spectre traité sur tout le domaine observé.

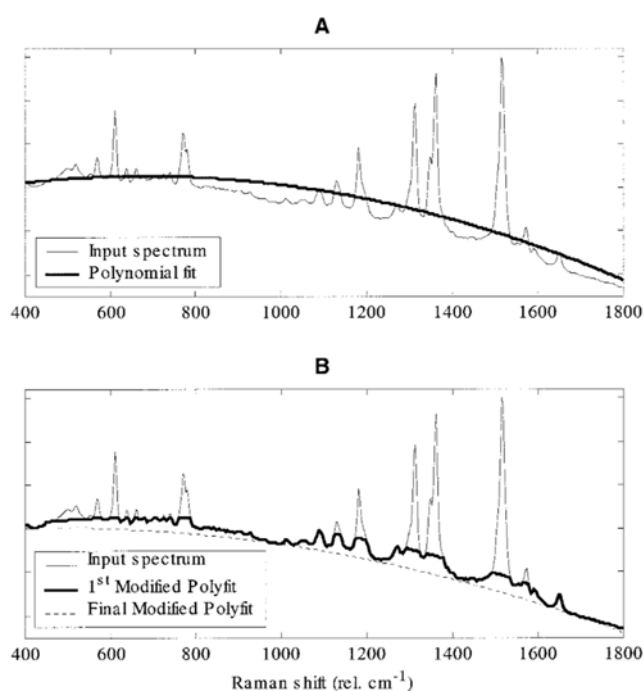


Figure 74 : Illustration du processus itératif d'ajustement polynomial modifié sur un spectre de rhodamine 6G tiré de (Lieber & Mahadevan-Jansen, 2003). La première figure (A) montre le premier ajustement polynomial effectué sur le spectre original. La seconde figure (B) illustre la modification de l'ajustement polynomial en fonction des valeurs du spectre original, ainsi que l'ajustement final, après un certain nombre d'itérations.

Cet algorithme d'ajustement polynomial modifié requiert uniquement la définition d'un paramètre : le degré polynomial souhaité. Celui-ci sera donc varié entre 1 et 10 afin d'optimiser ce paramètre avant la comparaison entre traitements de ligne de base.

Selon les critères définis plus haut, cet algorithme ne retire que l'information présente dans la ligne de base des spectres. Cette information de fluorescence, bien qu'elle puisse être pertinente en fonction des applications, ne sera pas prise en compte dans le cadre de cette étude. Ce premier critère de maximisation de l'information originale est donc respecté.

Concernant la minimisation de la variabilité entre spectres du même échantillon, la médiane des écarts-types de tous les nombres d'onde considérés sera utilisée. Chaque échantillon est analysé 5 fois afin de représenter sa variabilité. Cette mesure de la variabilité est dépendante de l'échelle employée, en comparaison d'un écart-type relatif, mais cela évite d'obtenir des valeurs anormalement élevées pour des intensités proches de zéro. Cela est d'autant plus important que la même métrique sera utilisée sur les données dérivées qui présentent des valeurs nulles pour chaque pic d'un spectre, augmentant ainsi artificiellement la variabilité d'un spectre présentant de nombreux pics.

Les spectres de tous les échantillons sont tous acquis et traités selon le protocole défini auparavant. Cela comprend autant les étapes de calibration que les étapes de prétraitement du signal (lissage, interpolation, normalisation après traitement de ligne de base).

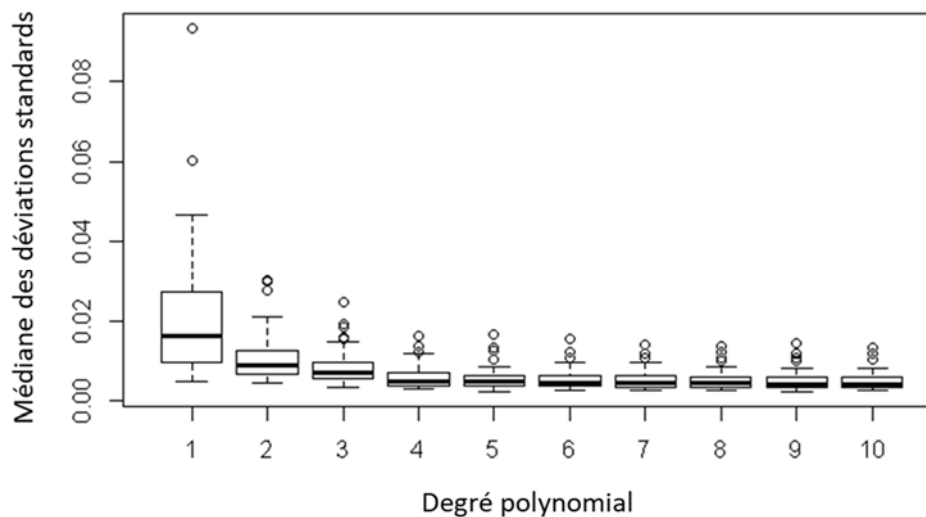


Figure 75 : Boxplot (boîtes à moustaches) des médianes des déviations standards selon le degré polynomial de l'ajustement de ligne de base (*modpolyfit*, Lieber & Mahadevan-Jansen 2003), pour l'ensemble des échantillons de cette thèse, analysés avec un laser à 785nm.

La Figure 75 montre l'évolution des médianes des déviations standards en fonction du degré polynomial de l'algorithme d'ajustement de ligne de base. On remarque une rapide diminution de la variabilité dès le degré 4, avec un minimum de variabilité pour un ordre polynomial de 10. Bien qu'un ordre polynomial de 4 serait suffisant, le degré 10 est privilégié, car il permet de limiter les effets de bords aux extrémités des spectres, comme l'attestent les spectres de l'échantillon "DL_001" sur la Figure 76. Les spectres donc seront traités à l'aide de l'algorithme d'ajustement polynomial modifié d'ordre 10 afin d'être comparé à un traitement de première dérivée.

Il faut néanmoins préciser que l'utilisation de ce type de prétraitement avec un ordre polynomial élevé comporte le risque d'un sur-ajustement qui peut s'avérer problématique et doit donc être utilisé avec précaution. Une comparaison entre les spectres bruts et traités est donc pratiquée afin de vérifier les effets du traitement de ligne de base sur le signal, en portant une attention particulière à la possibilité de sur-ajustement.

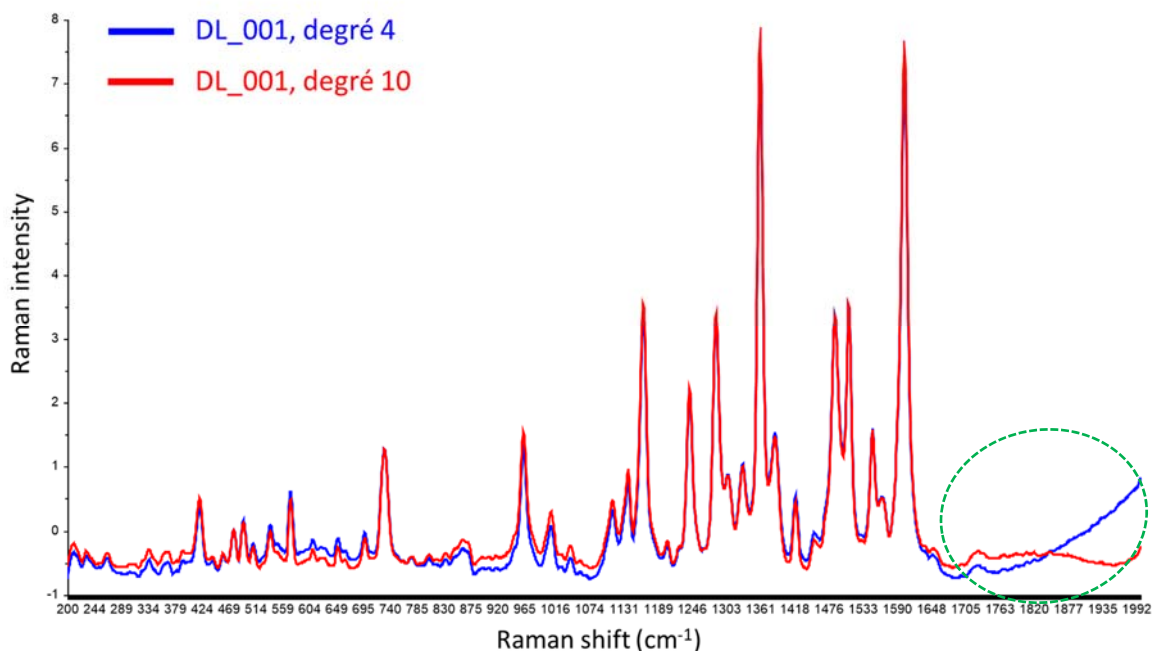


Figure 76 : Illustration d'un traitement polynomial d'ordre 4 (en bleu), en comparaison d'un degré d'ordre 10 (en rouge) pour le traitement de la ligne de base des spectres de l'échantillon DL_001 (Raman, laser 785nm). Les différences à l'extrémité des spectres sont mises en évidence à l'aide d'une ellipse traits-tillés verte.

9.6.2 ALGORITHME DE SAVITZKY-GOLAY (SAVITZKY & GOLAY, 1964)

L'algorithme de Savitzky-Golay pour le calcul de la dérivée d'un signal fonctionne de la manière suivante : pour chaque point du spectre considéré, une fenêtre de mesure autour de ce point est définie par un premier paramètre ajustable (w). Sur la base des points contenus dans cette fenêtre, une courbe d'ajustement polynomial est estimée selon un polynôme d'un degré défini par un second paramètre (p). La dérivée d'ordre voulu (o) est ensuite calculée sur la base de cette fonction polynomiale. Ce processus est itératif pour chacun des points du domaine spectral considéré.

- La dérivée de premier ordre sera uniquement considérée dans le cadre de cette étude : $o = 1$
- La largeur de la fenêtre (w) est définie par la largeur à mi-hauteur du pic le plus étroit sur l'ensemble des spectres des 54 échantillons : $w = 5$. Ceci permet de conserver un maximum de l'information du spectre brut, l'information du pic le plus étroit observable étant retenue. La Figure 77 permet de se rendre compte de l'augmentation de la taille de la fenêtre sur un spectre Raman de cette étude. Les plus petits pics, présents à environ 475 et 500cm^{-1} , disparaissent progressivement du signal traité avec l'augmentation de la largeur de fenêtre. De même pour l'épaule présente à environ 1570cm^{-1} qui n'est plus présente sur le signal traité avec une fenêtre de 25.

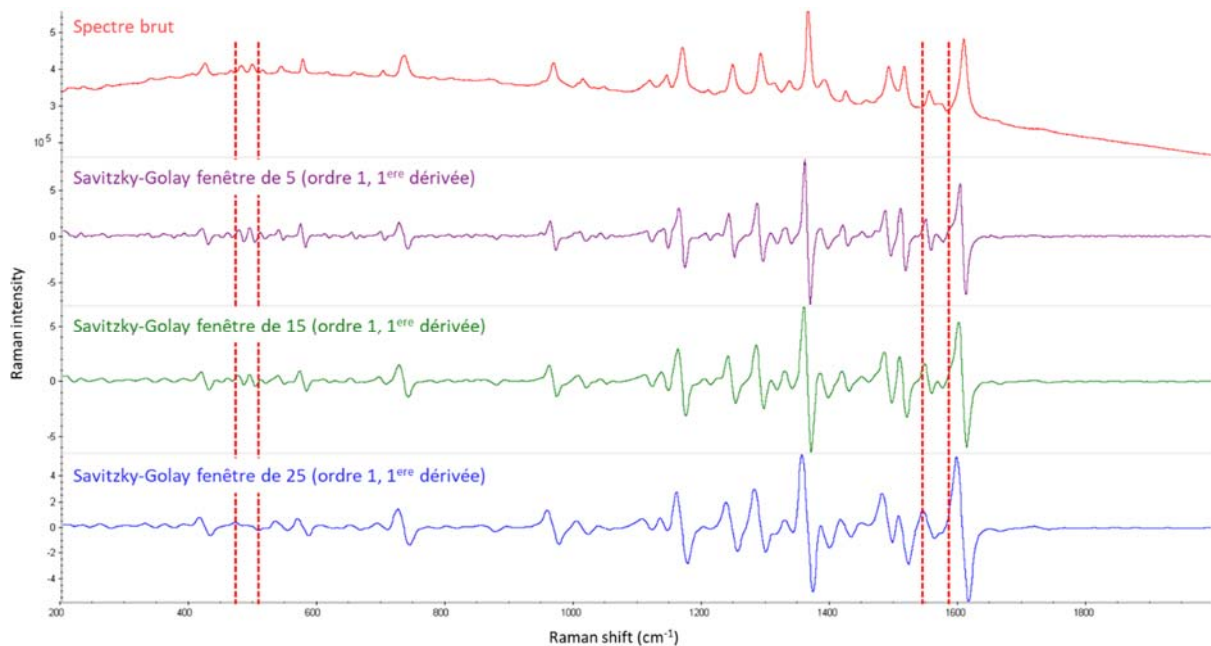


Figure 77 : Illustration de l'effet du paramètre réglant la largeur de la fenêtre dans un traitement de dérivée de type Savitzky-Golay. Un traitement de première dérivée avec un polynôme de premier ordre est appliqué avec différentes largeurs de fenêtre. De haut en bas, le spectre brut suivi des signaux traités à l'aide de fenêtre de 5, 15 et 25 respectivement. Les zones mises en valeurs en traits-tillés correspondent aux zones où de l'information est perdue avec de larges fenêtres.

- Le degré du polynôme utilisé pour l'ajustement (p) est choisi par optimisation de la différence entre les spectres d'un même échantillon, mesurée par la médiane des déviations standards (sd) par échantillon.

Les spectres de tous les échantillons sont tous acquis et traités selon le protocole défini auparavant. Cela comprend autant les étapes de calibration que les étapes de prétraitement du signal (lissage, interpolation, normalisation après traitement de ligne de base).

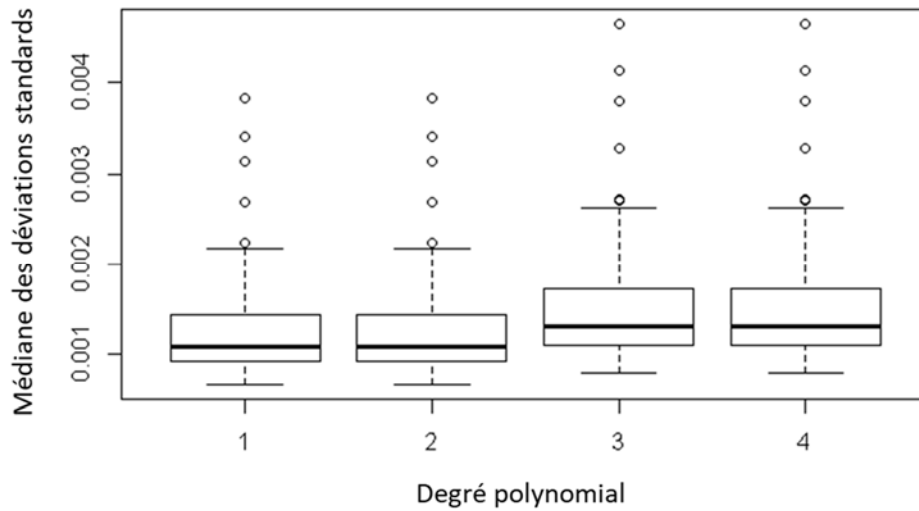


Figure 78 : Boxplot des médianes des déviations standards selon le degré du polynôme d'ajustement (p) de l'algorithme de Savitzky-Golay (pour une dérivée de premier ordre et avec une fenêtre de 5), analysés avec un laser à 785nm.

La Figure 78 montre l'évolution des médianes des déviations standards en fonction de l'ordre du polynôme (p) d'ajustement pour une dérivée première de Savitzky-Golay ayant une fenêtre de mesure de 5. Le degré du polynôme d'ajustement est limité car il doit être strictement inférieur à la taille de la fenêtre de mesure. La variabilité observée est ainsi inférieure pour des polynômes de premier ou de deuxième ordre. Les spectres seront transformés avec une première dérivée ($o = 1$) de Savitzky-Golay ayant une fenêtre de mesure de 5 ($w = 5$) et un ordre polynomial de 1 ($p = 1$), afin d'être comparés à un ajustement de ligne de base polynomial modifié.

9.6.3 COMPARAISON ENTRE UN TRAITEMENT DE LIGNE DE BASE POLYNOMIAL ET UNE DÉRIVÉE

La comparaison des deux types de prétraitements ne peut se faire directement sur la base des valeurs observées par l'étude des déviations standards, car les données ne sont pas de même type et ne possèdent pas la même échelle.

Une comparaison par une analyse en composantes principales de 10 peintures représentatives de l'échantillonnage global des données Raman (acquisitions sous un laser à 785nm) sera donc réalisée entre chacun des prétraitements considérés. L'échantillonnage global étant caractérisé par 10 pigments différents (spectres Raman visuellement distinguables), une peinture représentative par pigment (ou combinaison de pigments) est choisie afin de comparer les deux types de prétraitement. Ces échantillons représentatifs sont décrits dans le Tableau 18, qui résume les informations caractéristiques de ces derniers ; 8 marques de véhicules, 6 classes chimiques et 10 pigments/combinaisons de pigments sont représentés par ces 10 échantillons.

Tableau 18 : Caractéristiques des 10 échantillons représentatifs de l'échantillonnage global pour des analyses Raman effectuées à l'aide d'un laser à 785nm

NOM DE L'ÉCHANTILLON	PIGMENT (C.I.)	CLASSE CHIMIQUE	MARQUE
BKA_010	PR264	DPP (DicetoPyrroloPyrrole)	Mercedes
DL_022	PR254	DPP	Peugeot
INCC_011	PR254+PR170	Naphtol AS groupe 2 (NAS)+DPP	Nissan
DL_001	PR170	Naphtol AS groupe v2 (NAS)	Alfa Romeo
DL_019	PR179	Pérylène	Renault
INCC_005	PR178	Pérylène	VW
INCC_012	PR170+PR178	Pérylène+Pérylène	Opel
BKA_017	PR177	Aminoanthraquinone	Renault
INCC_014	PR122	Quinacridone	Citroën
DL_006	PR104	Inorganique (PbCrO ₄ ·PbMoO ₄ ·PbSO ₄)	Renault

La caractérisation de la composition en pigments des échantillons fait l'objet d'un chapitre ultérieur et ne sera pas présenté ici. La détermination des classes chimiques correspondant aux pigments identifiés se base sur le guide pratique d'identification de pigments développé par Palenik et ses collaborateurs (Palenik et al., 2011).

9.6.3.1 PCA après traitement de ligne de base de Savitzky-Golay ($\sigma=1$, $w=5$, $p=1$)

Les résultats de l'analyse en composantes principales effectuées sur les spectres Raman après traitement de la ligne de base par un algorithme de Savitzky-Golay (1, 5, 1) sont résumés dans les figures suivantes.

Les trois premières composantes principales correspondent à environ 60% de la variance totale expliquée par l'entier des données provenant des 10 échantillons (5 répliques par échantillon) analysés (Figure 79).

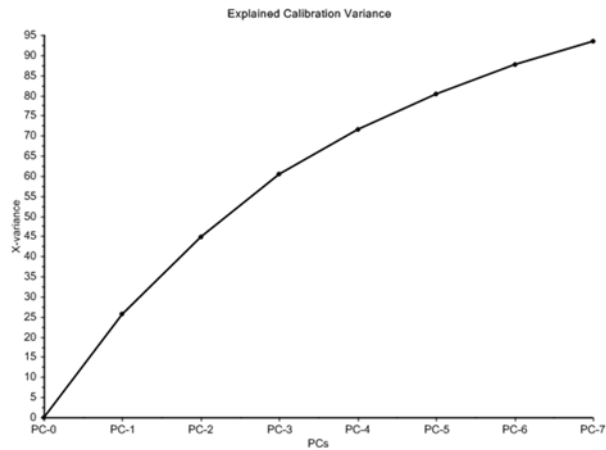


Figure 79 : Variance expliquée cumulée par le modèle PCA en fonction du nombre de composantes principales. Les trois premières composantes principales décrivent 60% de la variance totale, alors que les 7 premières en représentent 94%.

L'étude des graphiques des scores des échantillons selon le modèle PCA des trois premières composantes principales (Figure 80) montre 9 groupes qui semblent naturellement se distinguer. En effet, les points des répliques des échantillons contenant respectivement les pigments PR104 et PR177 (respectivement DL_006 et BKA_017) restent proches selon les 3 premières projections présentées (Figure 80a -c). Il faut compter jusqu'à la sixième composante principale (Figure 80d) pour observer une séparation entre ces échantillons.

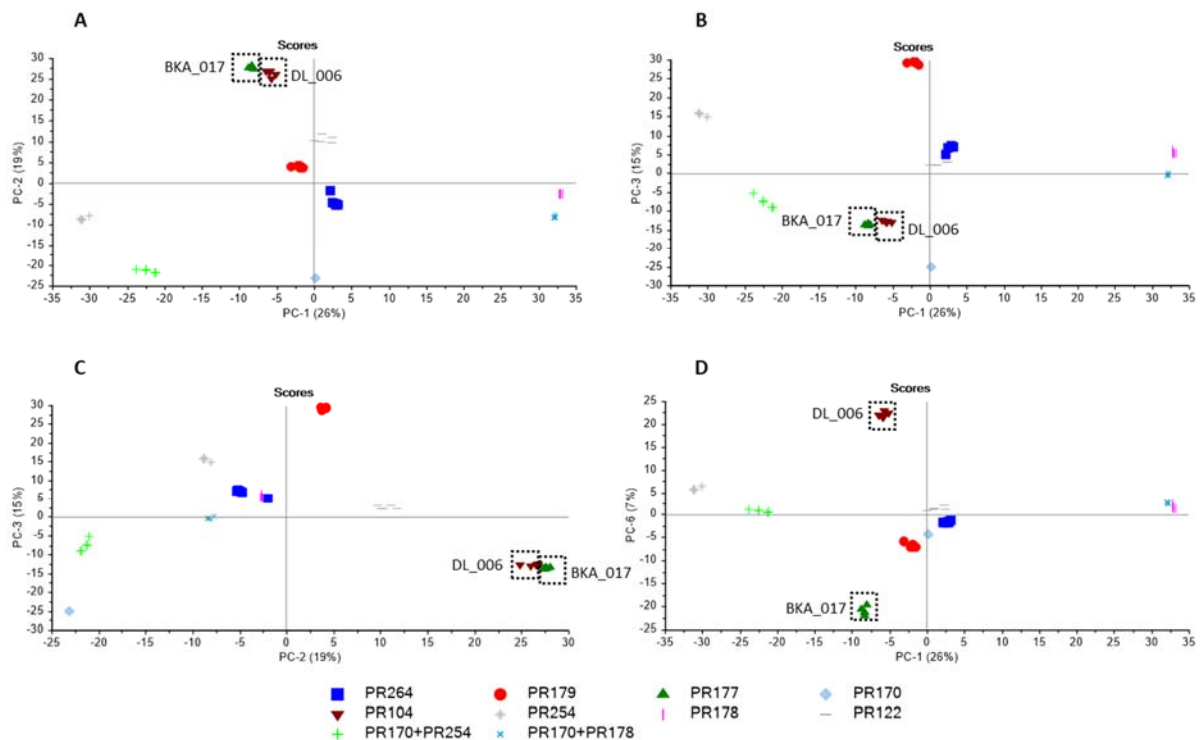


Figure 80 : Projections des 10 échantillons représentatifs selon les trois premières composantes principales (A à C). Les scores de la sixième composante principale sont représentés sur la figure D. Chaque spectre est représenté par un point de couleur et forme différente en fonction des pigments présents.

Bien que le signal dérivé ne soit pas aisé à interpréter, l'étude des poids (loadings, Figure 81) des composantes principales montre que la première composante (PC1) est majoritairement responsable de la séparation entre les pigments PR178 et PR254 (Figure 81a), expliquant pourquoi les groupes contenant ces pigments se trouvent à l'opposé sur cet axe (Figure 80a). La seconde composante principale (PC2) est dominée d'une part par des nombres d'ondes correspondant aux pigments PR104 et PR177, et d'autre part par la présence de pics caractéristiques du pigment PR170 (Figure 81b). L'étude des poids de la PC3 n'a pas permis de dégager une tendance aussi claire entre les valeurs positives et négatives, qui peuvent coïncider avec des pics caractéristiques de plusieurs pigments. Les poids de la sixième composante principale, montrent des pics caractéristiques expliquant la séparation observée concernant les pigments PR104 et PR177 (Figure 81d).

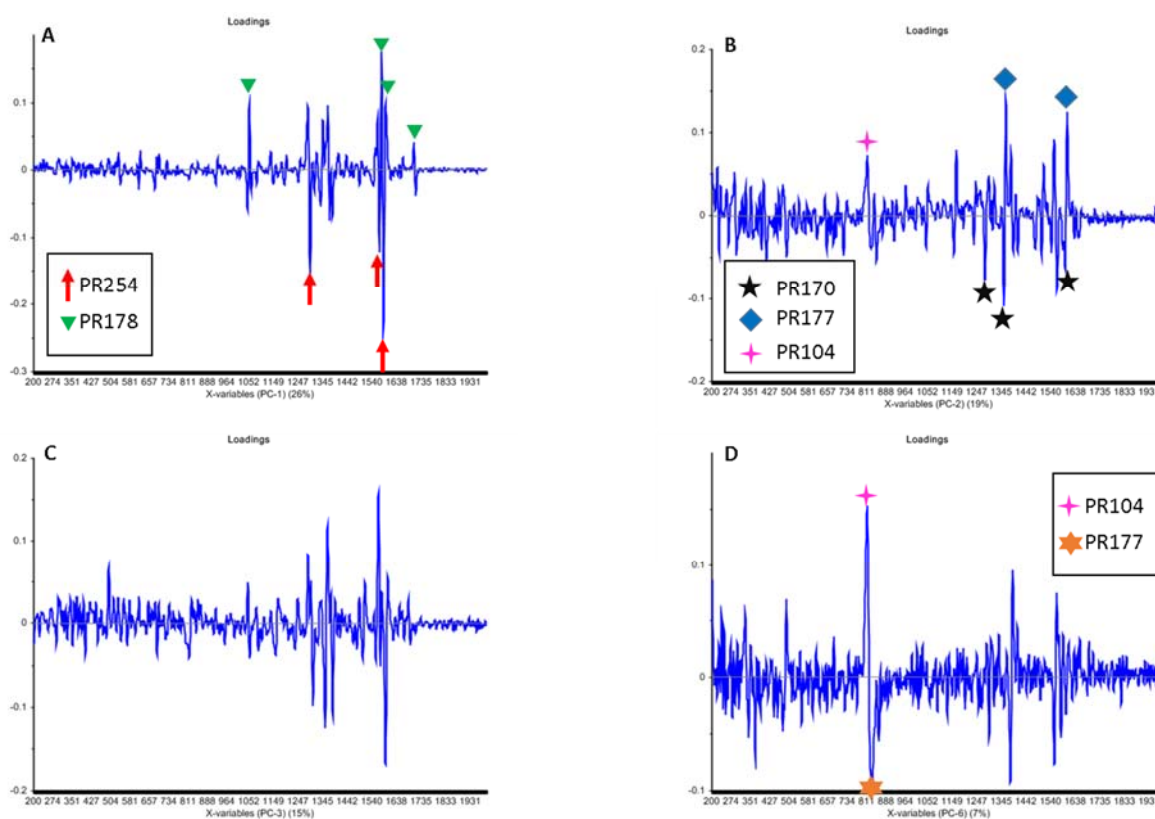


Figure 81 : Poids (loadings) des trois premières composantes principales (A à C), ainsi que pour la sixième composante (D) du modèle PCA sur les données traitées à l'aide d'une dérivée de Savitzky-Golay. Les nombres d'ondes correspondant à des pics caractéristiques des pigments sont mis en évidence à l'aide de différentes formes et couleurs. Les poids de la PC3 n'ont pas été annotés des pics caractéristiques, car aucune tendance entre les valeurs positives et négatives n'a pu être mise en évidence.

Lorsque ces mêmes projections sont observées en regard de la classe chimique à laquelle appartient le pigment (ou mélange de pigments) composant l'échantillon considéré, les groupes observés appartenant à la même classe chimique ne sont pas proches les uns des autres, comme l'illustre la Figure 82. Les échantillons de type aminoanthraquinoniques (PR177) sont proches de ceux contenant un pigment inorganique (PR104), les échantillons de type pérylène (PR178, PR179) forment deux groupes distincts sur l'ensemble des projections considérées. De plus, les groupes contenant des mélanges de pigments sont éloignés des groupes desquels les mélanges sont constitués.

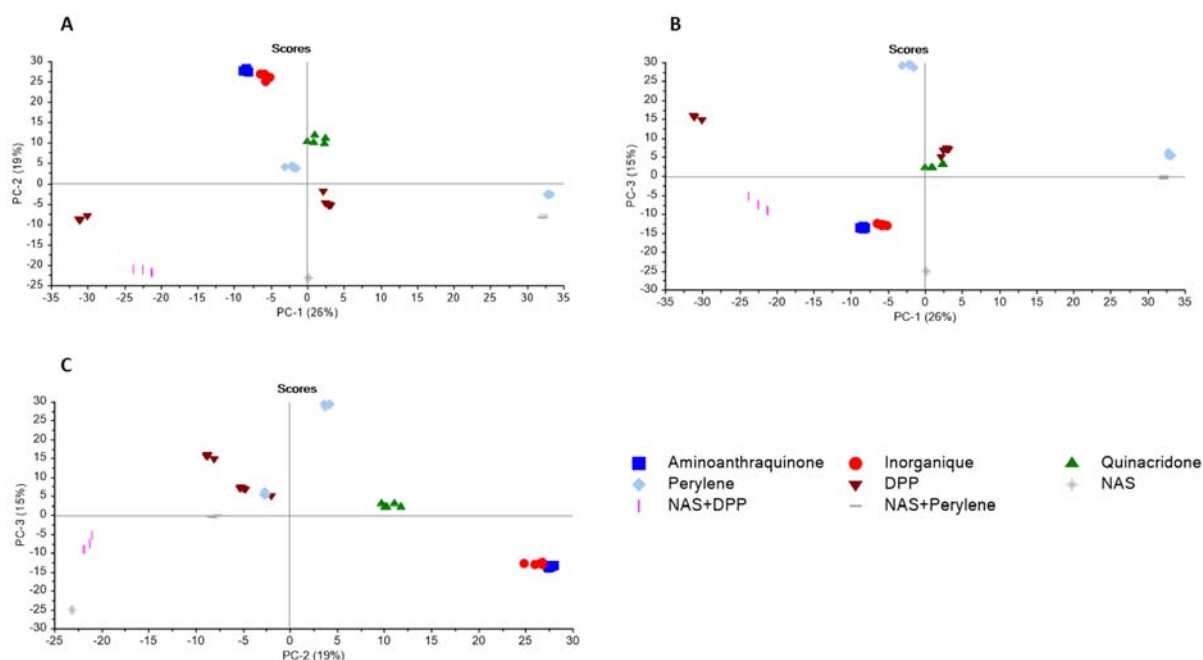


Figure 82 : Projections des 10 échantillons représentatifs selon les trois premières composantes principales (A à C). Chaque spectre est représenté par un point de couleur et forme différente en fonction des classes chimiques des molécules détectées.

Finalement, afin d'évaluer l'intra-variabilité (variabilité entre les répliques d'un même échantillon) et l'inter-variabilité (variabilité entre des échantillons différents), une analyse par clustering hiérarchique (HCA) est effectuée sur les scores produits par la PCA. La représentation sous forme d'un dendrogramme des résultats de l'HCA permet en effet de visualiser les distances entre les répliques, ainsi que les distances entre échantillons sur la même figure (Figure 83).

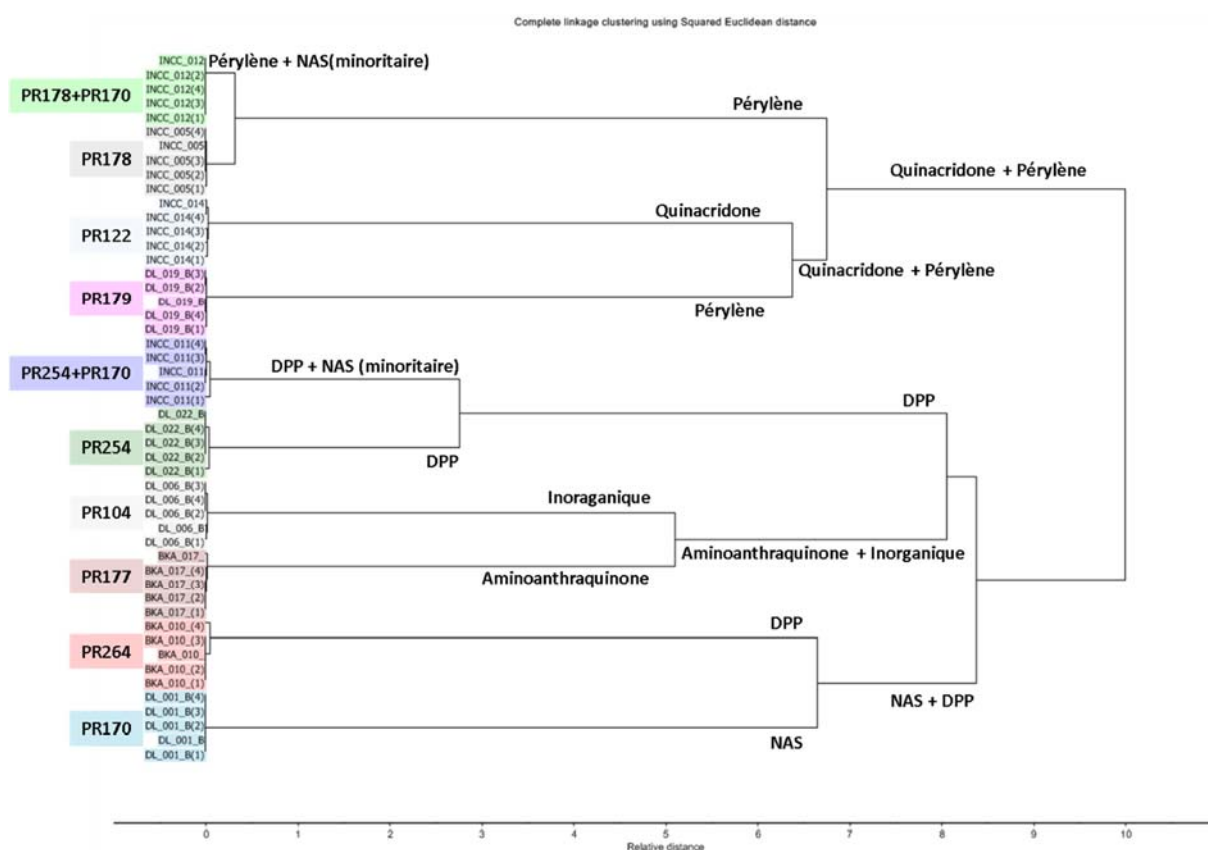


Figure 83 : Dendrogramme de l'HCA sur les scores de la PCA effectuée sur les 10 échantillons représentatifs avec traitement de ligne de base de type Savitzky-Golay, méthode du voisin le plus éloigné (complete linkage) avec la distance euclidienne carrée comme mesure de distance. Les couleurs correspondent aux groupes formés par les 10 pigments/comboinaison de pigments. Les classes chimiques correspondantes sont notées sur chaque embranchement du dendrogramme.

L'intra-variabilité est très limitée, la distance entre réplicas étant proche de zéro. L'inter-variabilité est importante (distance relative supérieure à 5) entre tous les échantillons, à l'exception des échantillons INCC_012 et INCC_005 contenant tous deux le pigment PR178, ainsi que les échantillons INCC_011 et DL_022 contenant le pigment PR254. Cette proximité entre échantillons est confirmée par la comparaison visuelle des spectres (Figure 84). Les différences observées entre les paires d'échantillons décrits précédemment correspondent à la présence concomitante du pigment PR170. En effet, les différences observées sur un spectre de l'échantillon INCC_011 par rapport à l'échantillon DL_022 correspondent au signal du pigment PR170, représenté par un spectre de l'échantillon DL_001. La même observation peut être faite sur le spectre de l'échantillon INCC_012 contenant à la fois les pigments PR170 et PR178.

Le dendrogramme permet finalement de confirmer ce qui a été observé sur l'analyse en composantes principales, à savoir que les séparations entre échantillons ne semblent pas suivre les classes chimiques correspondant aux pigments présents dans les peintures considérées (Figure 83). Le pigment inorganique ne forme pas de groupe séparé des pigments organiques. De même, les pigments appartenant à la même classe chimique, et partageant ainsi des caractéristiques spectrales, ne sont pas regroupés selon cette appartenance.

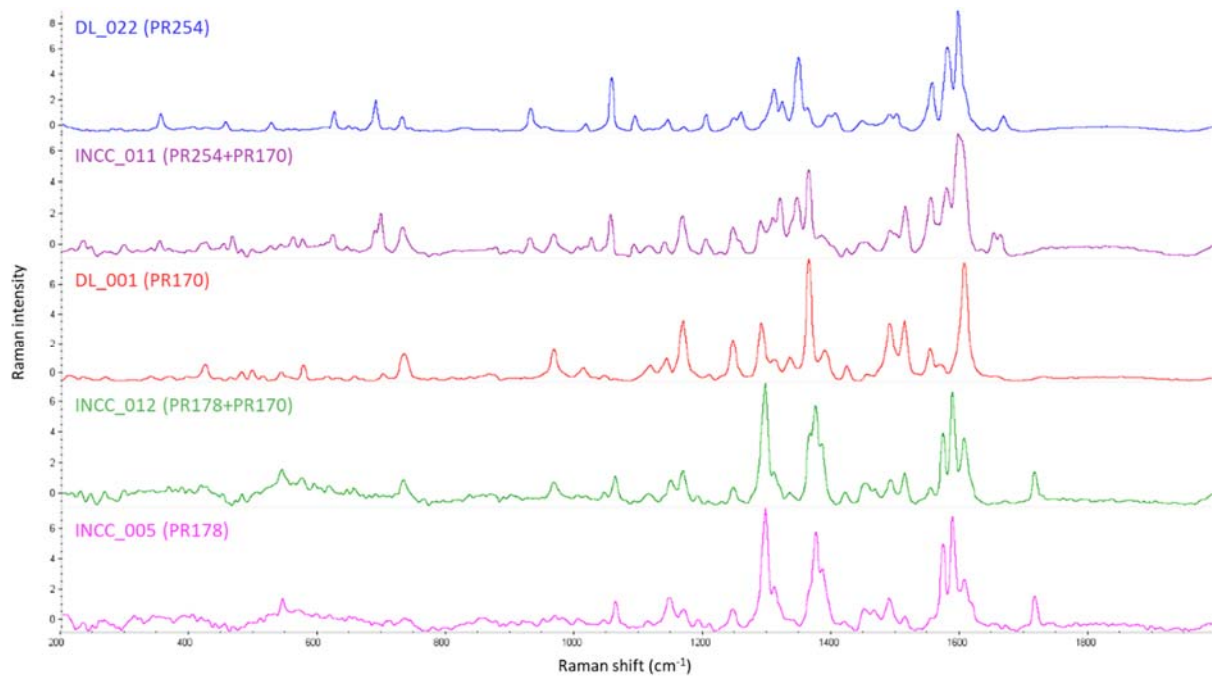


Figure 84 : Comparaison visuelle des spectres représentatifs des échantillons DL_022, INCC_011, DL_001, INCC_012, et INCC_005, respectivement de haut en bas de la figure. Les spectres présentés ont été mesurés selon la procédure complète d'acquisition, comprenant une calibration des axes, un traitement de ligne de base polynomial (LMJ d'ordre 10) et une normalisation de type SNV.

9.6.3.2 PCA après traitement de ligne de base de Lieber & Mahadeven-Jansen (2003)

Les résultats de l'analyse en composantes principales effectuées sur les spectres Raman après traitement de la ligne de base par un algorithme de Lieber & Mahadeven-Jansen (LMJ d'ordre 10) sont résumés dans les figures suivantes.

Les trois premières composantes principales correspondent à environ 67% de la variance totale expliquée par l'entier des données provenant des 10 échantillons (5 répliques par échantillon) analysés (Figure 79).

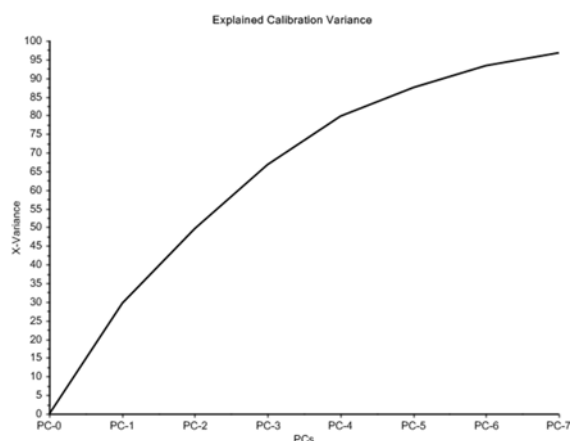


Figure 85 : Variance expliquée cumulée par le modèle PCA en fonction du nombre de composantes principales. Les trois premières composantes principales décrivent 67% de la variance totale, alors que les 7 premières en représentent 97%.

L'étude des graphiques des scores des échantillons selon le modèle PCA des trois premières composantes principales (Figure 86) montre 10 groupes qui semblent naturellement se distinguer. En effet, les points des répliques des échantillons contenant respectivement les pigments PR178 et le mélange PR178+PR170 (respectivement INCC_005 et INCC_012) sont proches selon les deux premières composantes (PC1 et PC2), mais peuvent être distingués à l'aide de la troisième composante principale (PC3 sur la Figure 86b-c). Cette proximité peut être aussi observée lors de la comparaison visuelle des spectres (Figure 84), qui montre la présence minoritaire du pigment PR170 pour l'échantillon INCC_012, alors que la majorité du signal est caractéristique du pigment PR178 dans les deux peintures.

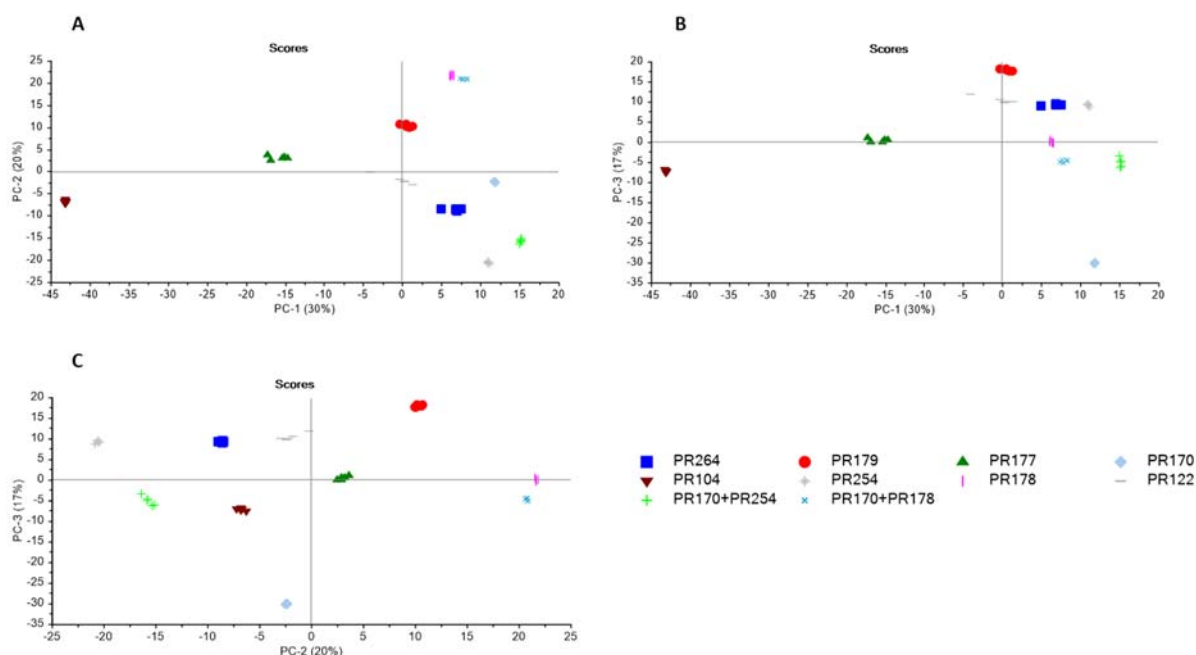


Figure 86 : Projections des 10 échantillons représentatifs selon les trois premières composantes principales (A à C). Chaque spectre est représenté par un point de couleur et forme différente en fonction des pigments présents.

L'étude des poids (loadings, Figure 87) des composantes principales montre que la première composante (PC1) est majoritairement responsable de la séparation entre les pigments organiques des pigments inorganiques. Les valeurs négatives de la PC1 représentent majoritairement le signal des pigments PR104 et PR177, alors que les valeurs positives représentent les pigments restant. Ceci permet d'expliquer le déséquilibre entre valeurs positives et négatives, observé sur les deux premières projections des scores (Figure 86a-b).

La seconde composante principale (PC2, Figure 87b) est dominée par les pics caractéristiques des pigments de PR178 et PR179 d'une part, et d'autre part par les pics caractéristiques des pigments PR254 et PR264. En interprétant sur la base des catégories de molécules, il est possible de remarquer que les valeurs positives sont liées principalement à des pigments de type pérylène, alors que les valeurs négatives correspondent à des pigments de type DPP (dicétopyrrolopyrrole).

La troisième composante principale (PC3, Figure 87c) illustre les pics caractéristiques des pigments PR254 et PR264 d'une part, et d'autre part du pigment PR170. De même que précédemment, lorsque l'interprétation est faite au niveau de la catégorie chimique des pigments, il ressort que les valeurs positives sont dominées par des pigments de type DPP, alors que les valeurs négatives correspondent principalement à la catégorie NAS (naphthol AS).

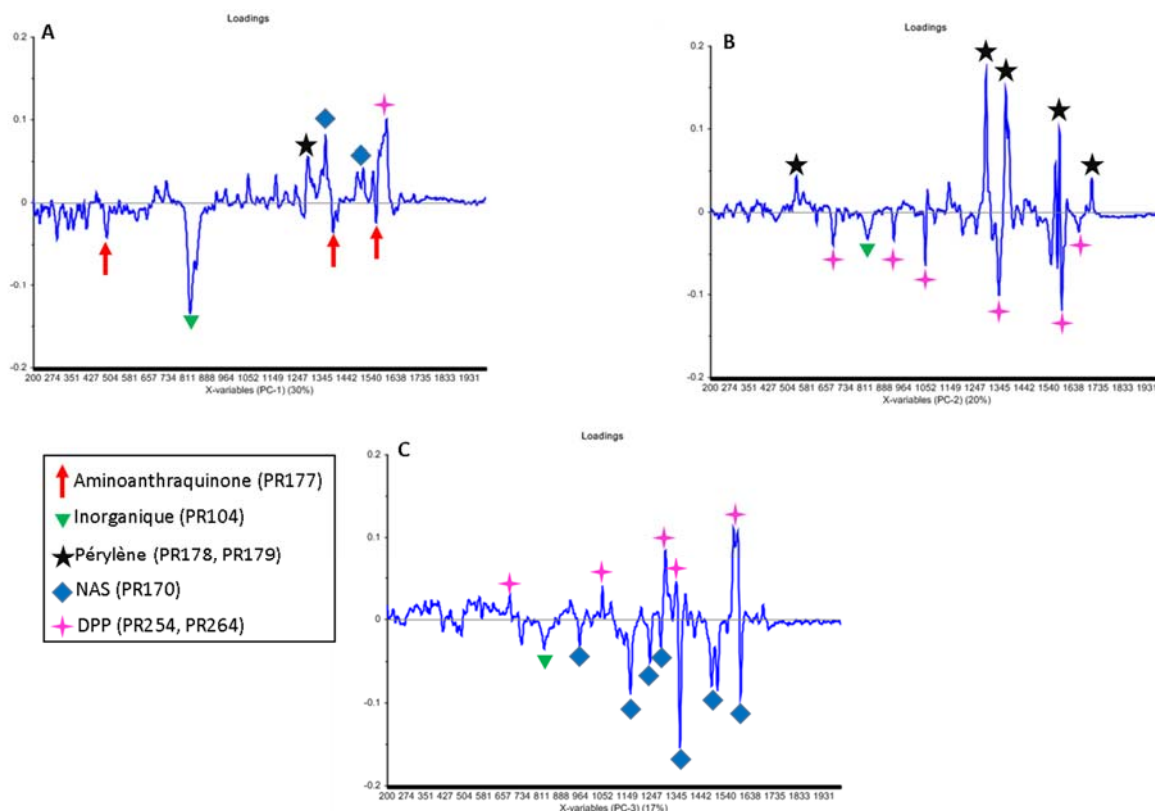


Figure 87 : Poids (loadings) des trois premières composantes principales (A à C) du modèle PCA sur les données traitées à l'aide de l'algorithme LMJ d'ordre 10. Les nombres d'ondes correspondant à des pics caractéristiques des pigments sont mis en évidence à l'aide de différentes formes et couleurs.

Lorsque ces mêmes projections sont observées en regard de la classe chimique à laquelle appartient le pigment (ou mélange de pigments) composant l'échantillon considéré, la logique relevée lors de l'interprétation des poids selon la catégorie chimique est mise en évidence. La projection des deux premières composantes principales montre en effet une répartition logique des échantillons selon leur classe. Le premier cadran (valeurs négatives pour PC1 et positives pour PC2) regroupe les échantillons de type aminoanthraquinone, le second cadran (valeurs positives pour PC1 et PC2) regroupe les pigments de type pérylène, le troisième cadran (valeurs positives pour PC1 et négatives pour PC2) les pigments de type DPP, et le dernier cadran (valeurs négatives pour PC1 et PC2) représente les pigments inorganiques. De plus, les groupes contenant des mélanges de pigments sont proches des groupes desquels les mélanges sont constitués. L'échantillon INCC_011 est caractérisé par la présence des pigments PR254 (DPP) et PR170 (NAS) et se situe sur toutes les projections entre les échantillons caractérisés uniquement par les pigments PR254 et PR170, respectivement. L'étude visuelle du spectre permet également de montrer une composante majoritaire du pigment PR254 dans le mélange (Figure 84). Cette différence d'intensités relatives entre les pics des deux pigments du mélange se retrouve par ailleurs sur les projections de la PCA, où l'échantillon INCC_011 (PR170+PR254) est plus proche des échantillons contenant le pigment PR254 que des échantillons contenant du PR170. Il est possible de montrer de la même façon, que l'échantillon INCC_012 est constitué d'un mélange des pigments PR178 et PR170, avec une composante majoritaire pour le pigment PR178. Ceci peut en effet être observé sur les projections des trois premières composantes principales, où cet échantillon se situe systématiquement entre les échantillons contenant respectivement les pigments PR178 et PR170, en étant plus proche des échantillons contenant le pigment PR178.

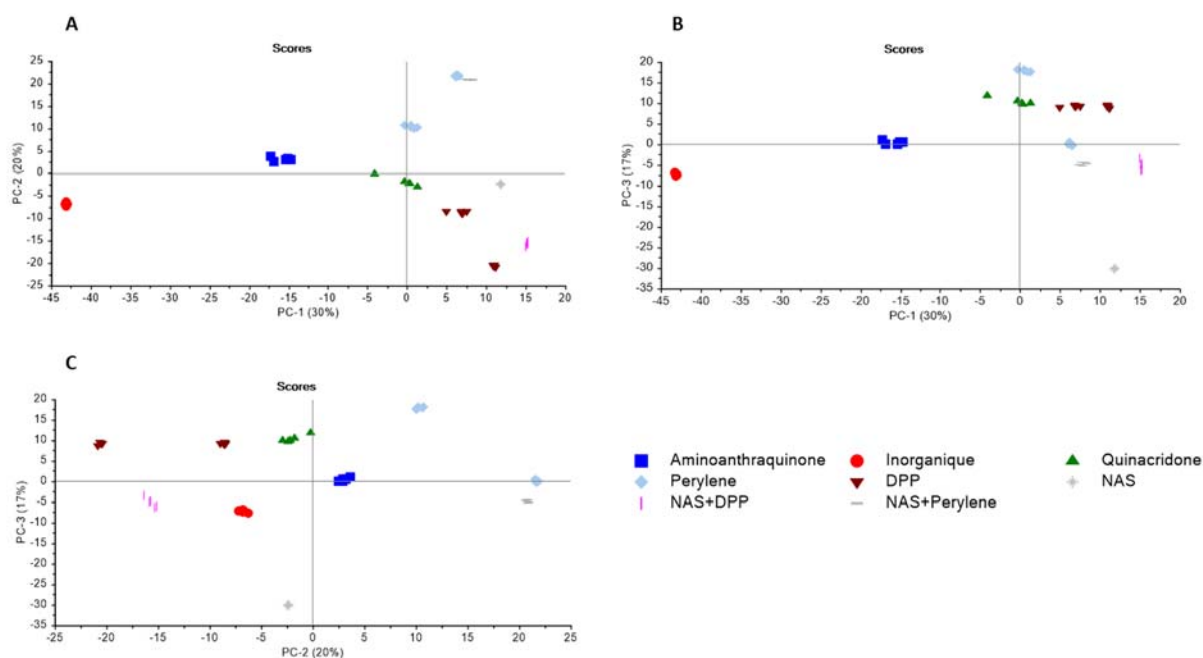


Figure 88 : Projections des 10 échantillons représentatifs selon les trois premières composantes principales (A à C). Chaque spectre est représenté par un point de couleur et forme différente en fonction des classes chimiques des molécules détectées.

Finalement, afin d'évaluer l'intra-variabilité et l'inter-variabilité, une analyse par clustering hiérarchique (HCA) est effectuée sur les scores produits par la PCA. Le dendrogramme permet ainsi d'observer la structure des données et les distances entre les scores des échantillons (Figure 89).

L'intra-variabilité est très limitée, la distance entre répliques étant proche de zéro, à l'exception de l'échantillon INCC_014 qui présente une variabilité plus importante. L'inter-variabilité est relativement importante (distance relative supérieure à 3) entre tous les échantillons, à l'exception des échantillons INCC_012 et INCC_005 contenant tous deux le pigment PR178, ainsi que les échantillons INCC_011 et DL_022 contenant le pigment PR254. Cette proximité entre échantillons est confirmée par la comparaison visuelle des spectres (Figure 84), comme démontré auparavant.

Le dendrogramme permet finalement de confirmer ce qui a été observé sur l'analyse en composantes principales, à savoir que les séparations entre échantillons suivent la logique des classes chimiques correspondant aux pigments présents dans les peintures considérées (Figure 89). Le pigment inorganique forme en effet un groupe séparé des pigments organiques. De même, les pigments appartenant à la même classe chimique et partageant ainsi des caractéristiques spectrales, sont regroupés.

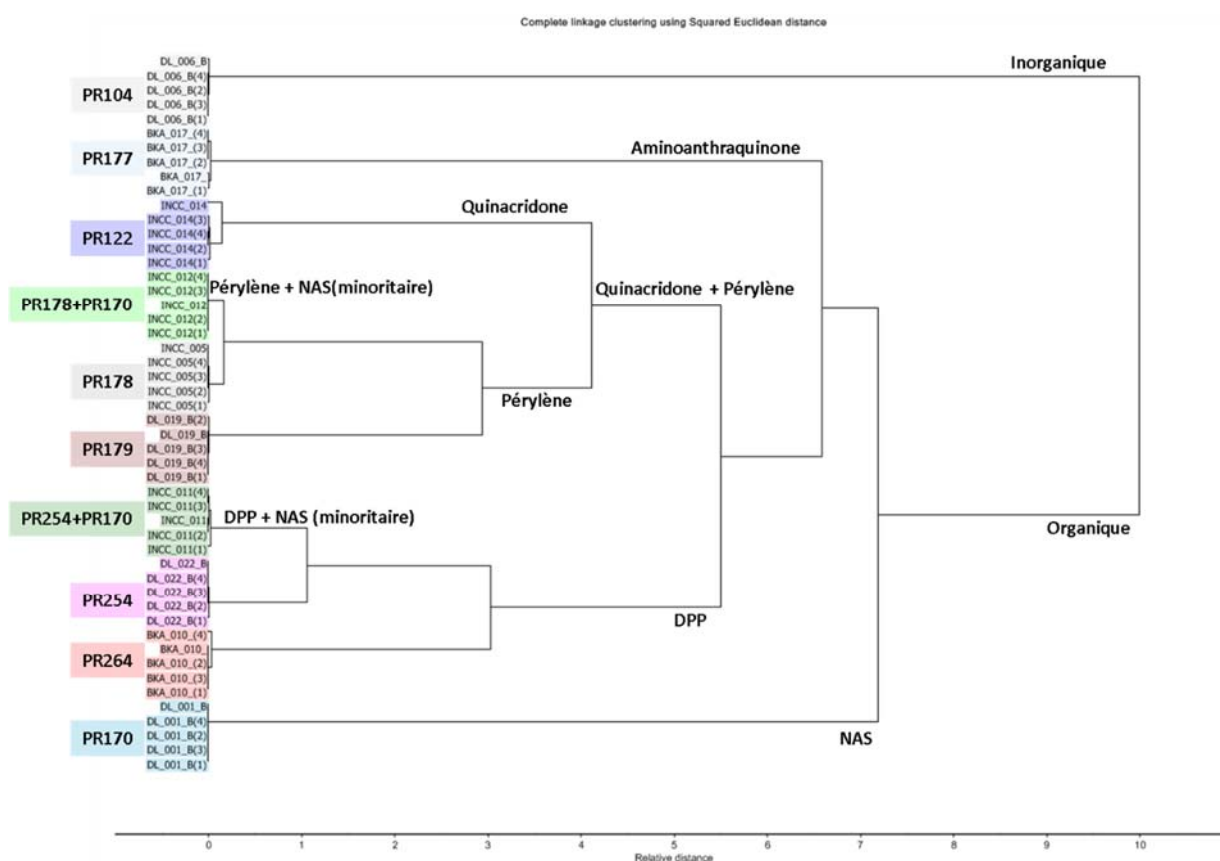


Figure 89 : Dendrogramme de l'HCA sur les scores de la PCA effectuée sur les 10 échantillons représentatifs avec traitement de ligne de base LMJ d'ordre 10, méthode du voisin le plus éloigné (complete linkage) avec la distance euclidienne carrée comme mesure de distance. Les couleurs correspondent aux groupes formés par les 10 pigments/comboinaison de pigments. Les classes chimiques correspondantes sont notées sur chaque embranchement du dendrogramme.

9.6.3.3 Conclusion

La comparaison entre les deux types de traitements de ligne de base sur des échantillons représentatifs de cette étude permet de mettre en évidence les éléments suivants :

- Le traitement dérivée de type Savitzky-Golay permet de maximiser les distances entre échantillons, permettant une meilleure inter-variabilité, comme le démontre la comparaison des dendrogrammes (Figure 83 et Figure 89). Néanmoins, les groupes observés sur les projections de la PCA ne permettent pas de séparer les 10 échantillons sur les premières composantes principales (uniquement dès la sixième PC).
- Le traitement de ligne de base de type LMJ ne maximise pas l'inter-variabilité, mais permet tout de même de différencier les dix pigments présents, tout en permettant une interprétation des résultats plus aisée, rejoignant les recommandations de l'étude de (Leger & Ryder, 2006). Les trois premières composantes principales de la PCA suffisent à observer les 10 groupes correspondant aux différents pigments. De plus, les analyses exploratoires peuvent être liées directement à l'information chimique donnée par la spectroscopie Raman.

Bien que la maximisation de l'inter-variabilité soit importante afin de garantir une bonne discrimination, le traitement de ligne de base de Lieber & Mahadeven-Jansen d'ordre 10 sera préféré. Il permet une interprétation plus aisée permettant de garantir le lien chimique avec les analyses exploratoires, tout en conservant une inter-variabilité permettant de séparer les pigments présents.

10 VARIABILITÉ RAMAN INTER-LABORATOIRES

10.1 INSTRUMENTATION

Afin d'étudier la variabilité des mesures Raman entre différents instruments, trois laboratoires totalisant quatre spectromètres Raman ont participé à une série de mesures sur la couche de couleur de systèmes de peintures représentatifs de l'échantillonnage global de cette thèse.

1) **Le laboratoire de l'Ecole des Sciences Criminelles de l'Université de Lausanne (ESC)** possède deux spectromètres Renishaw fonctionnant tous deux en rétro-diffusion. Les paramètres généraux du premier instrument, Renishaw Invia Reflex (appelé ci-après "**Raman1**"), sont résumés ci-dessous :

- Laser 785nm (Puissance max. de 210mW à la source, 120mW à l'échantillon)
- Microscope optique avec objectif 50x
- Ouverture de la fente (slit) du spectrographe : 65 μ m
- Réseau de diffraction de 1'200 l/mm
- Capteur CCD 1024x256px (taille d'un pixel : 26 μ m), convertisseur 16bits. Le capteur de cet instrument possède ces spécifications après son remplacement dû à une défaillance du précédent détecteur. Toutes les données Raman de l'échantillonnage global ont été mesurées une nouvelle fois afin de limiter la variabilité due à ce problème technique. Néanmoins les données récoltées pour l'étude de l'échantillonnage, ainsi que les résultats préliminaires des calibrations à l'aide de standards de fluorescence et la première application de l'algorithme multiblocs ont été réalisées à l'aide du précédent détecteur.
- Résolution spectrale : $\approx 5.5\text{cm}^{-1}$

Les paramètres du second instrument, Renishaw RM1000 (appelé ci-après "**Raman2**") :

- Laser 785nm (Puissance max. de 112mW à la source, 28mW à l'échantillon)
- Microscope optique avec objectif 50x
- Ouverture de la fente (slit) du spectrographe : 65 μ m
- Réseau de diffraction de 1'200 l/mm
- Capteur CCD 578x400px (taille d'un pixel : 22 μ m), convertisseur 16bits
- Résolution spectrale : $\approx 4.4\text{cm}^{-1}$

- 2) **Le laboratoire de sciences de la vie de la Haute Ecole des Sciences Appliquées de Zürich (ZHAW)** possède un spectromètre Witec UHTS300 fonctionnant en géométrie de type rétro-diffusion (180°). Les trajets du laser au microscope, ainsi que du microscope au spectrographe sont assurés par des fibres optiques. La fente (slit) à l'entrée du spectrographe peut être modifiée par le choix d'une fibre optique en fonction de son diamètre entre les trois disponibles sur ce système : $100\mu\text{m}$, $50\mu\text{m}$ ou $25\mu\text{m}$. Les paramètres généraux utilisés dans cette étude sont résumés ci-dessous (appelé ci-après "**Raman3**") :
- Laser 785nm (Puissance max. de 73mW à la source, 13mW à l'échantillon)
 - Microscope optique avec objectif 50x
 - Ouverture de la fente (slit) du spectrographe : $100\mu\text{m}$
 - Réseau de diffraction de 600 l/mm
 - Capteur CCD 1024x128px (taille d'un pixel : $26\mu\text{m}$), convertisseur 16 bits
 - Résolution spectrale : $\approx 7.3\text{cm}^{-1}$
- 3) **Le laboratoire de l'Institut Forensique de Zürich (FOR-ZH)** possède un spectromètre Horiba ARAMIS LabRam fonctionnant en rétro-diffusion. Les paramètres généraux utilisés dans cette étude sont résumés ci-dessous (appelé ci-après "**Raman4**") :
- Laser 785nm (Puissance max. entre 110 et 130mW à la source, entre 41 et 42mW à l'échantillon)
 - Microscope optique avec objectif 50x
 - Ouverture de la fente (slit) du spectrographe : $65\mu\text{m}$ (réglable)
 - Réseau de diffraction de 1'200 l/mm
 - Capteur CCD 1024x256px (taille d'un pixel : $26\mu\text{m}$), convertisseur 16bits
 - Résolution spectrale : $\approx 4.4\text{cm}^{-1}$

La résolution spectrale décrite pour chaque instrument se base sur la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic du standard de silicium (Si) à 520.5cm^{-1} . On peut ainsi remarquer, sur la Figure 90, les différences de résolutions entre instruments mises en évidence par la forme du pic de silicium. De plus, il est également possible de remarquer un décalage important entre les pics du laboratoire de l'ESC et ceux des laboratoires extérieurs. En effet, ces derniers présentent un pic de silicium décalé aux environs de 525cm^{-1} (525.7cm^{-1} et 526.6cm^{-1} , respectivement pour Raman3 et Raman4). Cet important décalage de l'échelle énergétique des spectres peut avoir d'importantes implications sur les comparaisons entre instruments ou lors de l'utilisation de bases de données. Les spectres sont effectivement traités sous forme de matrices de données liant les nombres d'onde à l'intensité du signal. La comparaison entre spectres revient à comparer l'intensité du signal pour un même nombre d'onde, or ceci est devenu problématique avec de tels décalages.

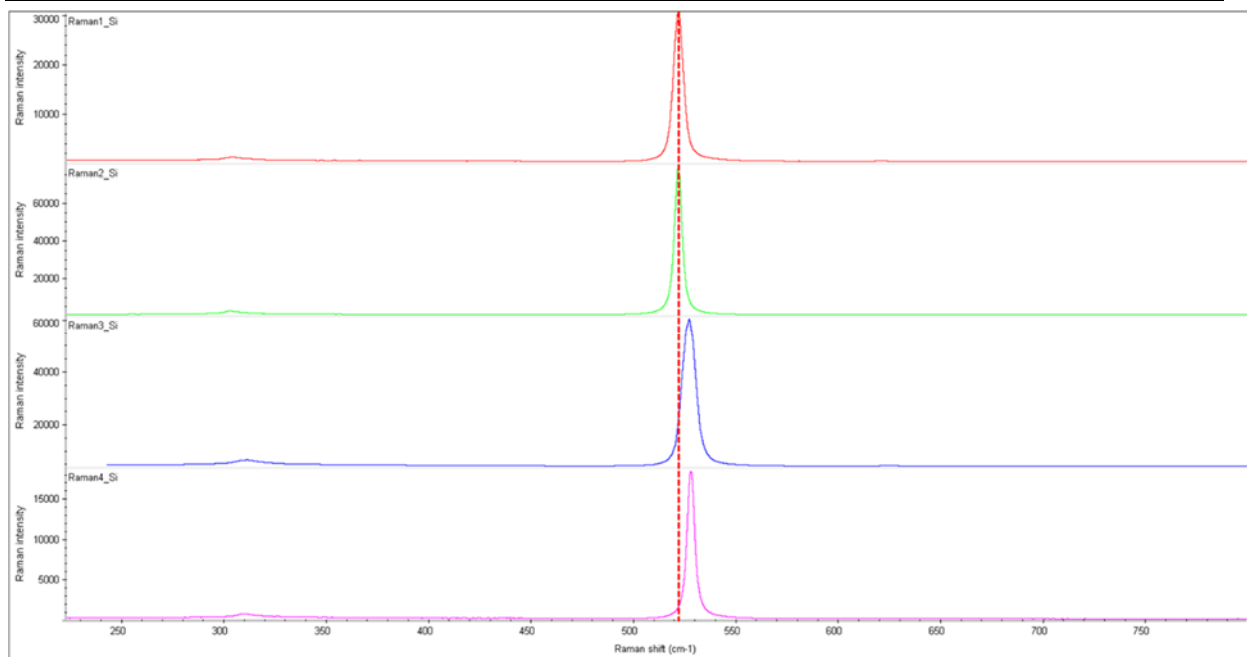


Figure 90 : Comparaison des pics de silicium (Si) entre les quatre instruments utilisés. Les deux premiers instruments, en haut de la figure, présentent des pics centrés sur la valeur théorique (520.49 et 520.44cm^{-1} , respectivement pour Raman1 et Raman2). Les pics de la seconde moitié de la figure (Raman3 et Raman4, respectivement centrés à 525.66 et 526.60cm^{-1}) montrent un décalage important. La ligne verticale en traits-tillés indique la position de la valeur théorique.

10.2 ECHANTILLONNAGE

Un sous-ensemble de six échantillons (Tableau 19) provenant de l'échantillonnage global a été sélectionné. Ces échantillons ainsi que trois standards (Si, SRM2241, et l'échantillon "DL_001") sont mesurés sur les quatre différentes machines en suivant l'ensemble de la procédure de calibration décrite auparavant. L'échantillon "DL_001" est sélectionné comme échantillon standard, car son signal Raman est important et réparti sur l'entier du domaine spectral considéré ($241\text{-}2'000\text{cm}^{-1}$). Le domaine spectral correspond à la fenêtre énergétique commune aux quatre spectromètres Raman. Le petit nombre d'échantillon analysés s'explique par le fait que les spectres ont été acquis sur une même série de mesure, dans une même journée. En prenant en considération le temps d'adaptation à de nouveaux instruments ainsi que le temps nécessaire à l'optimisation du signal, ce faible nombre a été jugé raisonnable. La couche de couleur des six systèmes de peintures automobiles a été analysée à cinq reprises pour chaque instrument, afin de représenter la variabilité de chaque échantillon.

Tableau 19 : Caractéristiques des six échantillons représentatifs de l'échantillonnage global pour les analyses Raman inter-laboratoires effectuées à l'aide d'un laser à 785nm.

NOM DE L'ÉCHANTILLON	PIGMENT (C.I.)	CLASSE CHIMIQUE	MARQUE
BKA_011	PR264	DPP (DicetoPyrroloPyrrole)	Peugeot
BKA_017	PR177	Aminoanthraquinone	Renault
DL_017	PR104	Inorganique	Fiat
DL_022	PR254	DPP	Peugeot
INCC_001	PR170	Naphtol AS groupe 2 (NAS)	Citroën
INCC_013	PR170	NAS	Fiat

La structure des données de cet échantillonnage est dépeinte sur la Figure 91, où les spectres sont représentés par une projection des deux premières composantes d'une analyse en composantes principales. Les spectres sont traités d'une part uniquement par une interpolation des données permettant de les représenter sur un même axe énergétique (Figure 91a), et d'autre part une fois la méthode complète de prétraitement du signal appliquée (Figure 91b). Cette dernière comprend une interpolation, un lissage, une correction de ligne de base polynomiale (Lieber & Mahadeven-Jansen) ainsi qu'une normalisation SNV, selon les considérations évoquées dans les précédents chapitres.

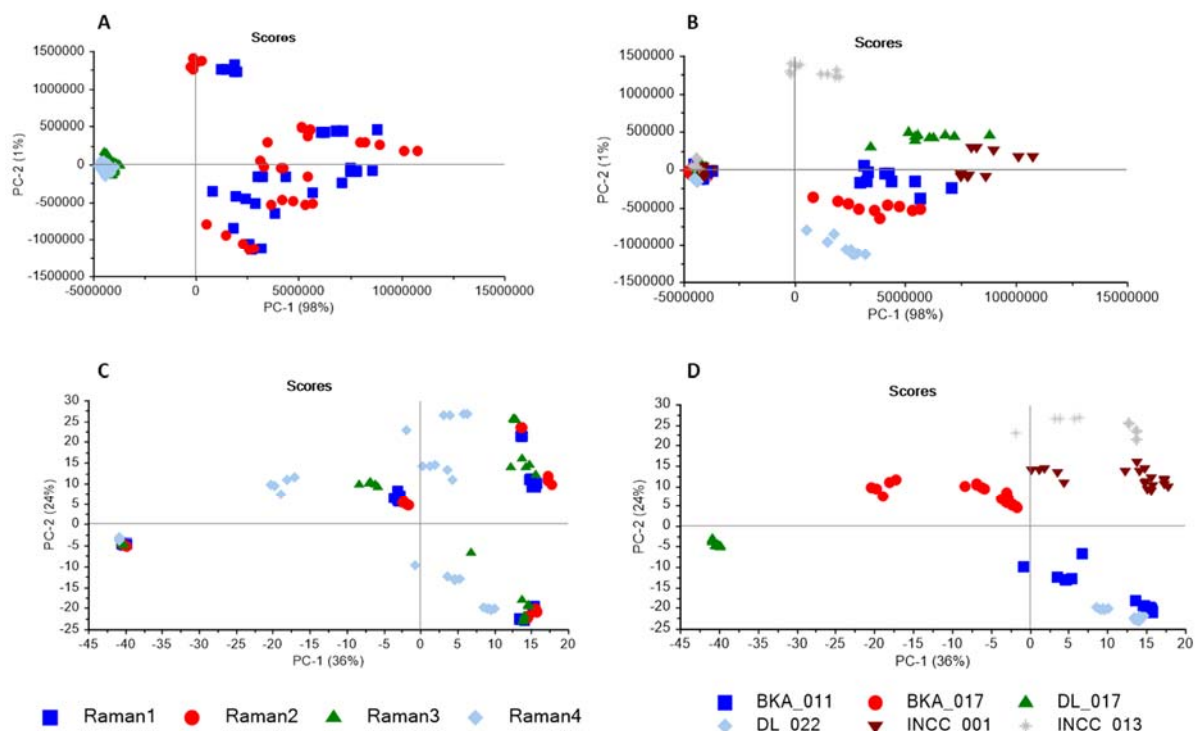


Figure 91 : Projections selon les deux premières composantes principales des spectres de l'échantillonnage, respectivement avant (A et B) et après (C et D) application de la méthodologie de prétraitement définie auparavant. Les spectres sont représentés par des points de couleurs et formes différentes en fonction du spectromètre Raman utilisé pour l'acquisition (A et C) et en fonction des échantillons desquels ils sont issus (B et D).

La Figure 91 permet de se rendre compte de l'importance des traitements mathématiques du signal, lorsqu'il s'agit de comparer des informations provenant de spectromètres Raman différents. En effet, les données non traitées montrent deux grands groupes distincts selon la première composante principale (PC1) qui représente à elle seule 98% de la variance totale. Ces groupes observés correspondent aux spectromètres de l'ESC d'une part (Raman1 et Raman2), et les spectromètres des laboratoires extérieurs d'autre part (Raman3 et Raman4). Or, les spectromètres de l'ESC représentent deux générations du même fournisseur (Renishaw), il n'est dès lors pas surprenant qu'ils forment un groupe distinct des autres instruments. De plus, les instruments Renishaw présentent une correction de l'échelle de l'intensité qui ne donne pas par défaut le nombre de coups/pixel, mais un nombre d'électrons/nombre d'onde, contrairement aux systèmes Witec ou Horiba. Cette correction implique une forte différence de l'échelle de l'intensité entre les deux groupes d'appareils. Cela peut donc être pallié par la combinaison d'un traitement de ligne de base et d'une normalisation. En effet, le traitement de ligne de base polynomial permet de supprimer les valeurs d'intensité sous le spectre, ce qui permet d'améliorer la concordance du référentiel de l'ordonnée (valeurs nulles proches pour les spectres considérés). La normalisation permet dans le même temps d'ajuster l'échelle entre les différents instruments.

La structure des données prétraitées ne présente plus une polarisation aussi marquée que celle observée sur les spectres bruts. Néanmoins, les informations sont dispersées en fonction de l'instrument ayant produit les spectres Raman, pour chaque échantillon de cette étude. Quatre groupes distincts par échantillons, en fonction des quatre instruments, peuvent être effectivement observés sur la projection de la PCA des données inter-laboratoires prétraitées (Figure 91).

10.3 ÉVALUATION DE LA PROCÉDURE DE CALIBRATION

La procédure complète d'acquisition, comprenant les étapes de calibrations de l'échelle énergétique ainsi que l'échelle de l'intensité, est évaluée par une comparaison entre instruments. Cette procédure vise en effet à réduire les différences entre instruments, et donc entre des spectres de mêmes échantillons analysés sur des spectromètres différents. Afin de faciliter la comparaison inter-instrument, une analyse en composantes principale (PCA) est utilisée sur l'ensemble des données acquises sur les quatre instruments (à l'exception des spectres des standards). La Figure 92 illustre les PCA réalisées indépendamment sur chaque instrument, lorsque la procédure de calibration n'est pas appliquée aux spectres (autant pour la correction de l'abscisse que pour la correction de l'ordonnée). Chaque échantillon forme un groupe distinct des autres, la structure des données indique une bonne séparation entre les différents échantillons, et ce pour l'ensemble des appareils considérés. On observe néanmoins une plus forte dispersion des données pour les instruments Raman3 et Raman4. La visualisation de cette projection permet de confirmer la possibilité de distinguer les six échantillons représentatifs à l'aide des données provenant de chacun des instruments de cette étude, et ce à l'aide des deux premières composantes principales du modèle PCA. L'étude des poids (loadings) des deux premières composantes principales (PC) pour le premier instrument permet de confirmer les distinctions observées (Figure 93). La première PC est dominée d'une part (valeurs négatives) par le pigment inorganique (PR104), ainsi que par une composante minoritaire du pigment PR177. D'autre part, les valeurs positives regroupent les pigments organiques de type DPP et NAS (respectivement PR254, PR264 et PR170). La seconde composante principale est liée majoritairement à la distinction entre les pigments de type DPP (PR254 et PR264) d'une part (valeurs négatives), et les échantillons contenant un pigment de type NAS (PR170) d'autre part (valeurs positives).

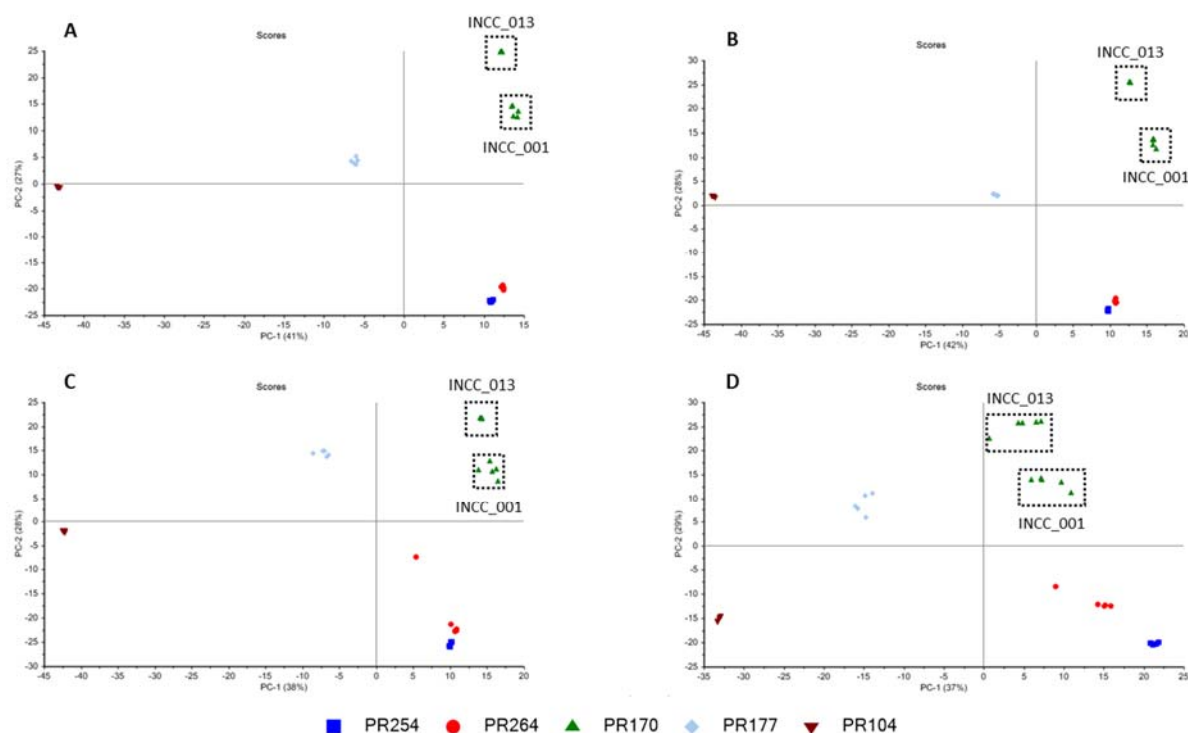


Figure 92 : Projections des six échantillons représentatifs selon les deux premières composantes principales, respectivement pour les instruments Raman1 à Raman4 (A à D). Chaque spectre est représenté par un point de couleur et forme différente en fonction des pigments présents. Les échantillons INCC_001 et INCC_013 sont mis en évidence, car ils présentent tous deux le même pigment (PR170).

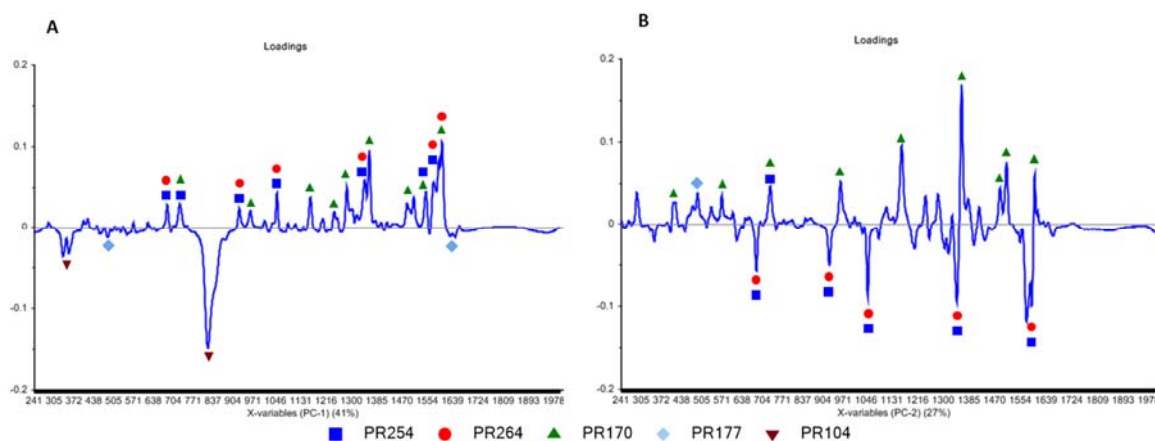


Figure 93 : Poids (loadings) des deux premières composantes principales (A et B, respectivement) du modèle PCA sur les données non calibrées du premier instrument (Raman1). Les nombres d'ondes correspondant à des pics caractéristiques des pigments sont mis en évidence à l'aide de différentes formes et couleurs.

La combinaison des données produites par les quatre instruments différents est ensuite également analysée à l'aide d'une analyse en composantes principales. Cette dernière concerne en premier lieu les données sans calibration des échelles énergétique et d'intensité des spectres Raman. Sur la Figure 94 sont représentées les projections des spectres Raman des échantillons en fonction des premières composantes principales. Cela permet de visualiser la structure des données combinées entre laboratoires.

Dans le cas idéal, les spectres d'un même échantillon mesurés sur un instrument, représentés par des points sur les projections, devraient se chevaucher avec les spectres produits par n'importe quel autre spectromètre. Or cela n'est vraisemblablement pas le cas pour les données non calibrées, comme le montre la Figure 94. De surcroît, les spectres d'une même peinture forment des groupes différents (mis en évidence par des couleurs et formes différentes) en fonction de l'instrument employé. Cette situation ne pose pas de grandes difficultés lorsqu'il s'agit de comparer des échantillons de peinture au sein d'un même laboratoire, comme illustré sur la Figure 92. Néanmoins, cela peut avoir d'importantes répercussions lorsqu'il s'agit de comparer des résultats provenant de laboratoires différents, comme par exemple lors de l'utilisation d'une base de données partagée entre plusieurs laboratoires.

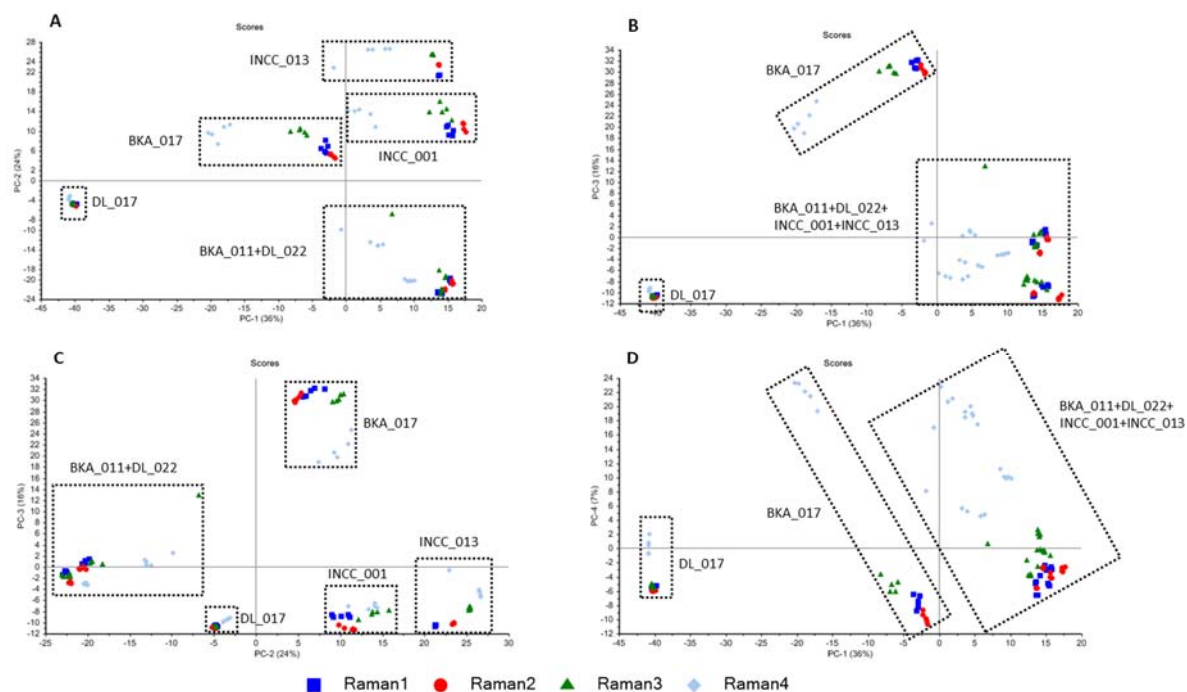


Figure 94 : Projections des six échantillons représentatifs selon les trois premières composantes principales (A à C), sans calibration. Les scores de la quatrième composante principale sont représentés sur la figure D. Chaque spectre est représenté par un point de couleur et forme différente en fonction du spectromètre Raman ayant produit les données. Les points correspondant à un même échantillon sont mis en évidence à l'aide de rectangles traits-tillés.

Les traitements du signal par débruitage, interpolation, traitement de ligne de base et normalisation effectués sur les données présentées ci-dessus ne suffisent donc pas à maximiser la comparabilité entre instruments. Pourtant, la variabilité des mesures a également été limitée par une procédure détaillée d'optimisation des paramètres d'acquisition ainsi que par une préparation particulière des échantillons (inclusion polie). Cela ne permet néanmoins pas de maximiser la comparabilité entre instruments.

Dans un deuxième temps, les données combinées sont analysées après calibration autant de l'échelle énergétique (abscisse) que de l'échelle de l'intensité (ordonnée) des spectres Raman. Cette procédure de calibration par l'utilisation de deux standards (polystyrène et standard de fluorescence SRM2241) correspond à celle décrite de façon détaillée dans les chapitres précédents. La Figure 95 montre les projections des spectres Raman des échantillons en fonction des premières composantes principales, après application de la procédure de calibration à tous les spectres considérés. La structure des données combinées montre un chevauchement entre les spectres d'un même échantillon, quel que soit l'instrument employé. Seuls les échantillons BKA_011 et DL_022 ayant des pigments de type DPP dans leur composition (contenant respectivement le pigment PR264 et PR254) ne semblent pas se différencier, alors que cela est possible à partir des projections de chaque spectromètre (Figure 92). Or, la quatrième composante principale permet de faire la distinction entre ces pigments possédant le même type de molécule et étant, de fait, proche chimiquement (Figure 95d).

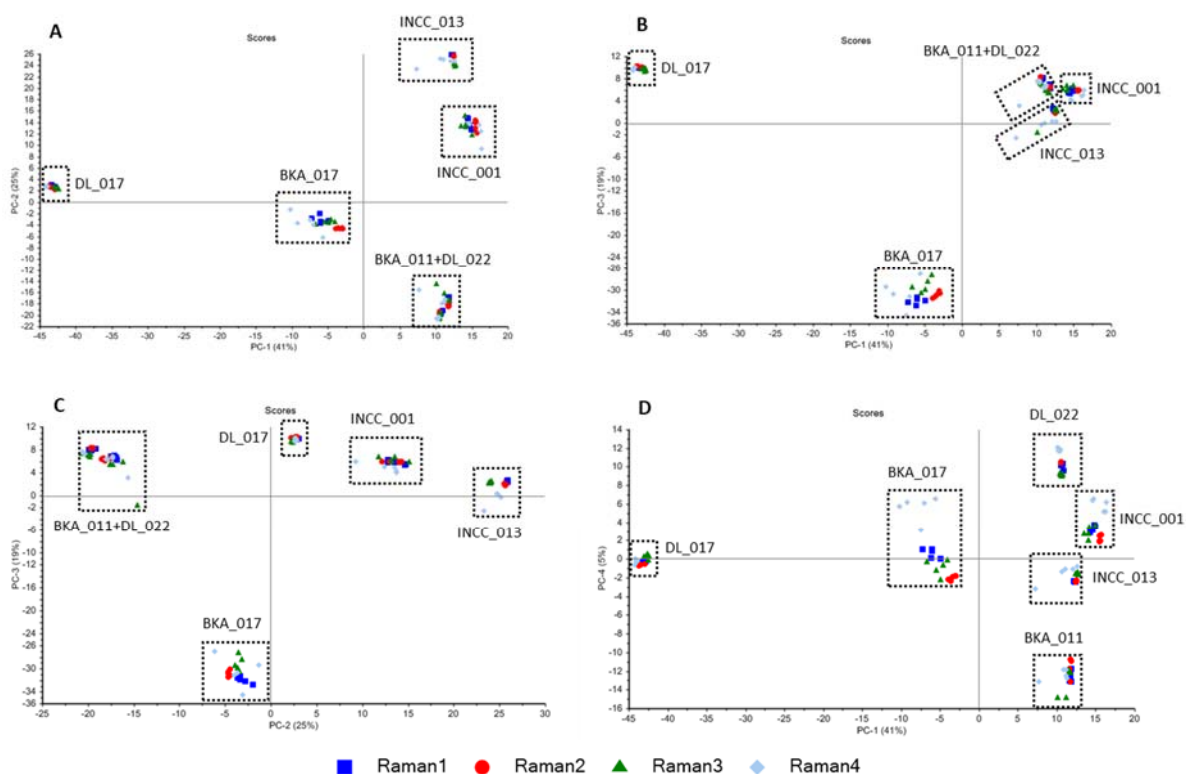


Figure 95 : Projections des six échantillons représentatifs selon les trois premières composantes principales (A à C), avec l'application de la procédure de calibration. Les scores de la quatrième composante principale sont représentés sur la figure D. Chaque spectre est représenté par un point de couleur et forme différente en fonction du spectromètre Raman ayant produit les données. Les points correspondant à un même échantillon sont mis en évidence à l'aide de rectangles traits-tillés.

La comparaison des projections obtenues avec ou sans procédure de calibration est sans équivoque. Les spectres provenant de différents instruments se recoupent parfaitement lorsqu'une calibration complète est réalisée, alors qu'ils forment des groupes distincts en fonction de la machine utilisée lorsqu'aucune procédure de calibration n'est appliquée. La procédure d'acquisition complète proposée dans cette recherche, accompagnée des calibrations et traitements du signal, se révèle efficace dans le but d'améliorer la comparabilité inter-laboratoires. Elle est donc préconisée dans un effort de standardisation des analyses Raman entre les laboratoires forensiques.

10.4 EVALUATION D'UN ALGORITHME DE TRANSFERT ENTRE INSTRUMENTS

Dans une problématique de bases de données internationales, telle que EUCAP, cette procédure de calibration complète n'est malheureusement plus possible pour les milliers de spectres déjà contenus dans la base et pourrait uniquement s'appliquer à de futures acquisitions. Une alternative à cette procédure de calibration est l'utilisation d'un algorithme permettant le transfert entre instruments. Ce type d'algorithme permet de répondre à deux types de problématiques. D'une part, cela permet de transférer des modèles chimiométriques qualitatifs et quantitatifs d'un instrument à un autre, afin de limiter le temps nécessaire à la calibration d'un nouvel instrument. D'autre part, cela permet aussi de gérer des différences importantes qui peuvent apparaître sur un même instrument à long terme (Duponchel et al., 1999). Parmi les algorithmes de transfert multivariés les plus utilisés figure PDS (Piecewise Direct Standardization) (Wang et al., 1991). Cet algorithme permet de transformer les données d'un instrument secondaire (slave), afin qu'elles coïncident avec les données produites par l'instrument primaire (master). De cette façon, il ne s'agit pas de transférer le modèle chimiométrique mais les données spectrales, ce qui permet ensuite d'appliquer les mêmes modèles développés sur l'instrument primaire ou d'en créer des nouveaux sur la même base. A partir des données produites par l'instrument primaire (master), un spectre de l'instrument secondaire (slave) est modifié de telle sorte que l'intensité Raman mesurée à un nombre d'onde sur le master corresponde à un point du spectre slave, au sein d'une fenêtre mobile centrée autour du point considéré sur le master (Figure 96). Cette correction permet de cette façon de corriger à la fois l'intensité et l'axe énergétique des spectres Raman tout en permettant de travailler avec des résolutions spectrales différentes. Cette correspondance entre les données master et slave est réalisée par une régression multivariées de type PLS (Partial Least Squares). Cela permet de définir, sur la base d'un nombre limité de spectres représentatifs, une matrice de correction à appliquer aux spectres de l'instrument secondaire.

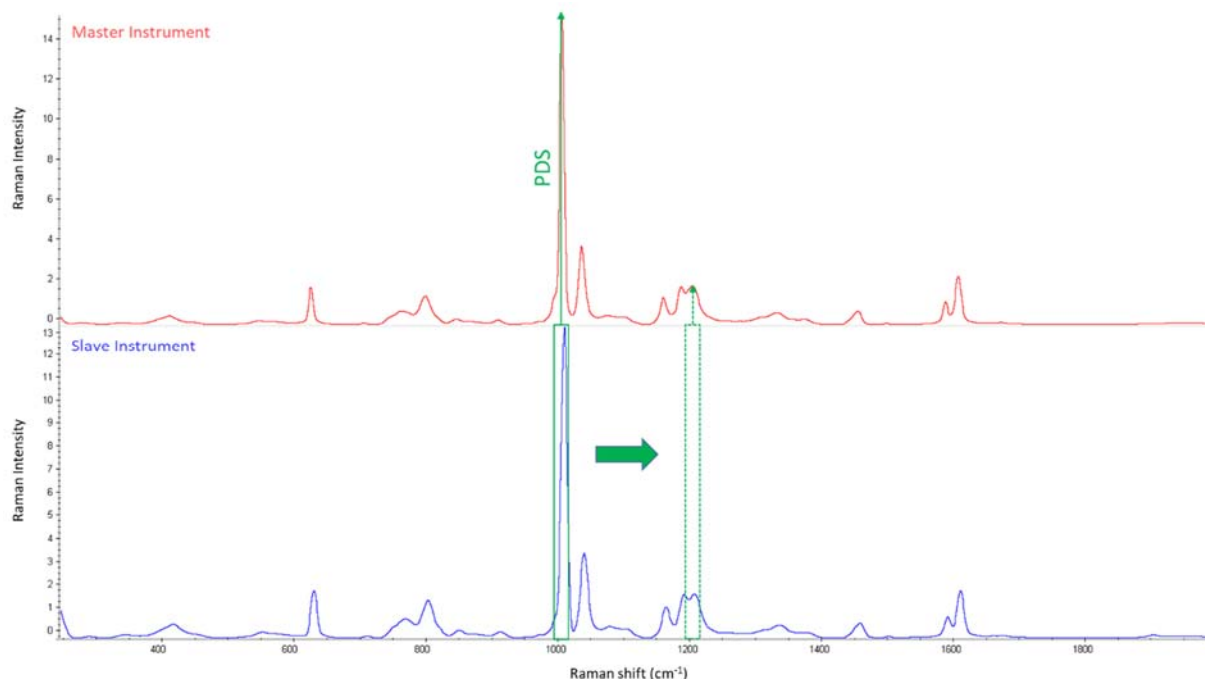


Figure 96 : Schématisation de l'algorithme de transfert PDS (Piecewise Direct Standardization). Le haut de la figure représente le spectre Raman du standard de Polystyrène analysé à l'aide de l'instrument primaire (master). Le bas de la figure représente le même échantillon analysé à l'aide de l'instrument secondaire (slave). Le spectre slave est modifié de telle sorte que chaque point du spectre master corresponde à un point du spectre slave, au sein d'une fenêtre mobile autour du nombre d'onde correspondant sur le spectre master (schématisé en vert sur la figure).

Le choix des spectres représentatifs ainsi que la taille de la fenêtre revêtent une grande importance dans la construction du modèle de transfert. La sélection du sous-ensemble de spectres permettant la standardisation PDS (appelés ci-après spectres de transfert) doit comporter suffisamment de données afin de décrire les différences entre les deux instruments considérés (Wang et al., 1991). Pour ce faire, il faut sélectionner les spectres ayant le plus de poids dans l'ensemble d'échantillons, sans pour autant considérer les données extrêmes ou aberrantes. Une étude visuelle des spectres produits par chacun des quatre spectromètres a permis de mettre en évidence des spectres représentant des valeurs extrêmes (présentant un signal fortement bruité) qui ne sont donc pas pris en compte pour la sélection du sous-ensemble de spectres de transfert (Tableau 20). Ils sont néanmoins conservés afin de rendre compte de la variabilité de la réponse Raman au sein des échantillons.

Tableau 20 : Liste des spectres représentant des valeurs extrêmes au sein des réplicas d'un échantillon, pour tous les instruments de cette étude (selon une analyse visuelle des spectres) :

	RAMAN1	RAMAN2	RAMAN3	RAMAN4
BKA_011	-	-	m2	m1
BKA_017	m5	-	m5	-
DL_017	-	-	-	-
DL_022	-	-	-	-
INCC_001	-	-	-	-
INCC_013	-	-	-	m1

Par la suite, afin de déterminer quels échantillons comportent le plus de poids dans l'ensemble des spectres, une analyse par composante principale est réalisée pour chacun des instruments individuellement et à l'exception des échantillons représentant des valeurs extrêmes présentés ci-dessus. Un algorithme de Kennard-Stone (Kennard & Stone, 1969) est ensuite appliqué aux scores des PCA afin de sélectionner les six spectres les plus éloignés et donc représentatifs de l'échantillonnage, en accord avec ce qui est employé dans l'application de PDS à des données spectroscopiques dans la littérature spécialisée (Bouveresse & Massart, 1996; Gryniowicz-Ruzicka et al., 2011).

Dans le cadre de cette recherche, l'instrument Raman1 est défini comme instrument primaire, et les spectromètres Raman2, Raman3 et Raman4, comme instruments secondaires. Cette application de PDS, sur la base des données Raman non calibrées, consiste à traduire les signaux des instruments secondaires afin qu'ils soient plus proches des spectres produits par l'instrument primaire (Raman1). Trois modèles PDS seront donc construits, en fonction des trois instruments secondaires de cette étude.

Un instrument Master doit correspondre idéalement à la résolution spectrale minimale permettant les applications subséquentes (discriminations entre échantillons par exemple). Dans ce cadre, le réseau de diffraction joue un rôle majeur. L'instrument possédant un réseau de diffraction ayant une densité de 600 l/mm (Raman3) possède effectivement une plus faible résolution spectrale (nombres d'onde par pixel plus important) que les trois autres spectromètres équipés d'un réseau de diffraction ayant une densité de 1'200 l/mm. Lors de la comparaison avec des instruments possédant une meilleure résolution spectrale, une interpolation doit être effectuée sur la base de la plus faible résolution afin d'éviter de créer des points non existants. Dans le cadre d'un protocole d'acquisition Raman inter-laboratoires, il serait donc primordial de définir une résolution spectrale minimale, impliquant l'utilisation d'une densité minimale du réseau de diffraction d'un spectromètre Raman dispersif.

Une densité de 1'200 l/mm minimum est appropriée dans le cadre d'analyses de peintures et est donc préconisée afin de garantir des spectres de bonne résolution. De plus, cette densité (1'200 l/mm) permet de limiter la variation de la résolution spectrale le long du domaine énergétique (Figure 26), tout en conservant une couverture spectrale importante.

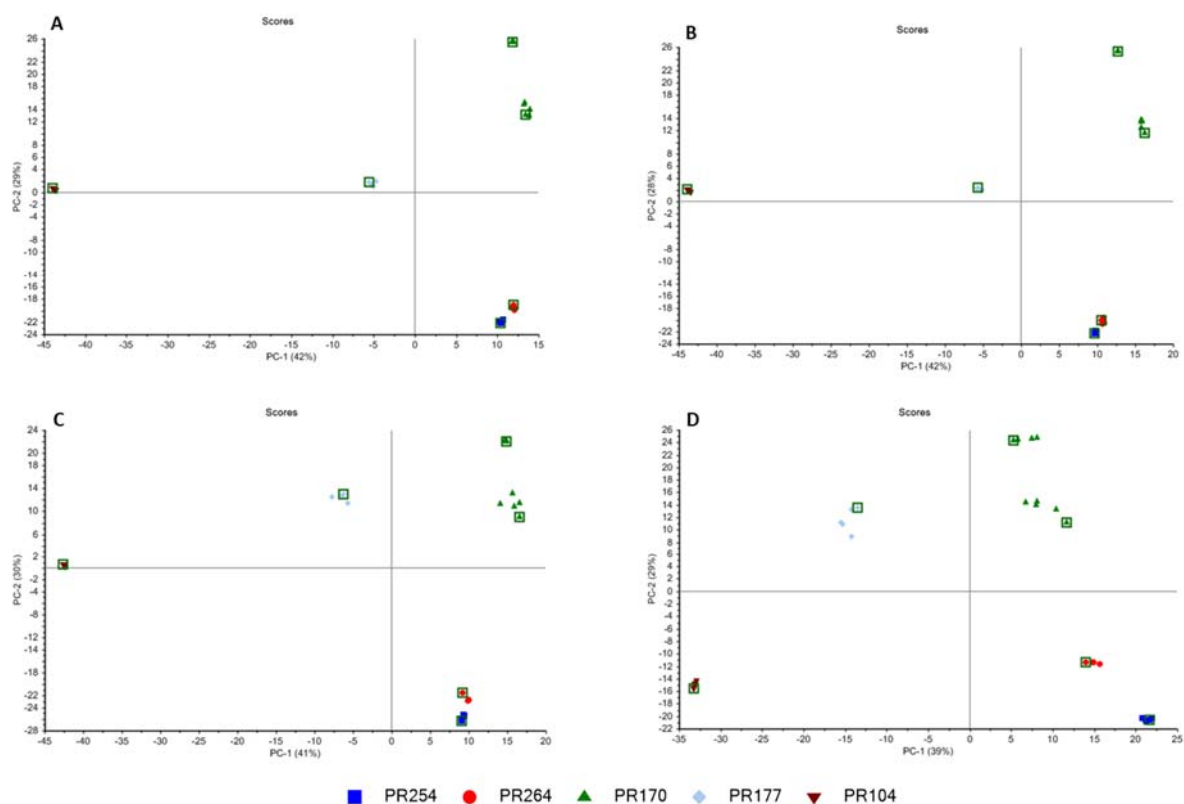


Figure 97 : Projections des six échantillons représentatifs selon les deux premières composantes principales, respectivement pour les instruments Raman1 à Raman4 (A à D). Chaque spectre est représenté par un point de couleur et forme différente en fonction des pigments présents. Les spectres sélectionnés par l'algorithme de Kennard-Stone sont indiqués par des carrés de couleur verte.

Les résultats de la sélection des spectres de transfert sont illustrés sur la Figure 97, qui représente les projections des deux premières composantes principales des PCA effectuées, pour chaque instrument, sur les données ne présentant pas de valeurs extrêmes. Il peut être observé qu'un spectre par peinture figure sur les résultats de Kennard-Stone pour tous les instruments considérés. Les répliques les plus représentatifs pour chacun des spectromètres sont indiqués sur le Tableau 21.

Tableau 21 : Liste des six spectres représentatifs, selon les résultats de l'algorithme de Kennard-Stone appliqué aux scores des PCA individuelles pour chaque instrument :

	RAMAN1	RAMAN2	RAMAN3	RAMAN4
BKA_011	m3	m3	m1	m2
BKA_017	m1	m5	m2	m5
DL_017	m5	m1	m3	m5
DL_022	m2	m2	m1	m2
INCC_001	m3	m1	m1	m5
INCC_013	m3	m1	m1	m4

Ces six spectres Raman par instrument, ajoutés aux spectres des standards (polystyrène, SRM2241 et DL_001), forment le sous-ensemble de neuf spectres de transfert nécessaire à l'application de PDS à l'ensemble des données des différents instruments secondaires.

Afin de construire les modèles PDS permettant le transfert des données entre les divers instruments et le spectromètre primaire (Raman1), il reste à définir la taille de la fenêtre mobile de l'algorithme PDS. Sur la base des spectres du standard de silicium (Si), présentés sur la Figure 90, le décalage du pic de silicium (aux environs de 520cm^{-1}) est différent en fonction du spectromètre considéré. Une taille de fenêtre particulière sera donc utilisée pour les trois différents modèles PDS :

- Modèle 1 : Raman2 \rightarrow Raman1, fenêtre de 3 (afin de couvrir une différence de $\pm 1\text{cm}^{-1}$)
- Modèle 2 : Raman3 \rightarrow Raman1, fenêtre de 13 (afin de couvrir une différence de $\pm 6\text{cm}^{-1}$)
- Modèle 3 : Raman4 \rightarrow Raman1, fenêtre de 15 (afin de couvrir une différence de $\pm 7\text{cm}^{-1}$)

Une analyse en composantes principales du sous-ensemble des spectres de transfert, avant et après construction des trois modèles PDS, permet de se rendre compte de l'amélioration de la proximité des spectres après correction par l'algorithme de transfert (Figure 98).

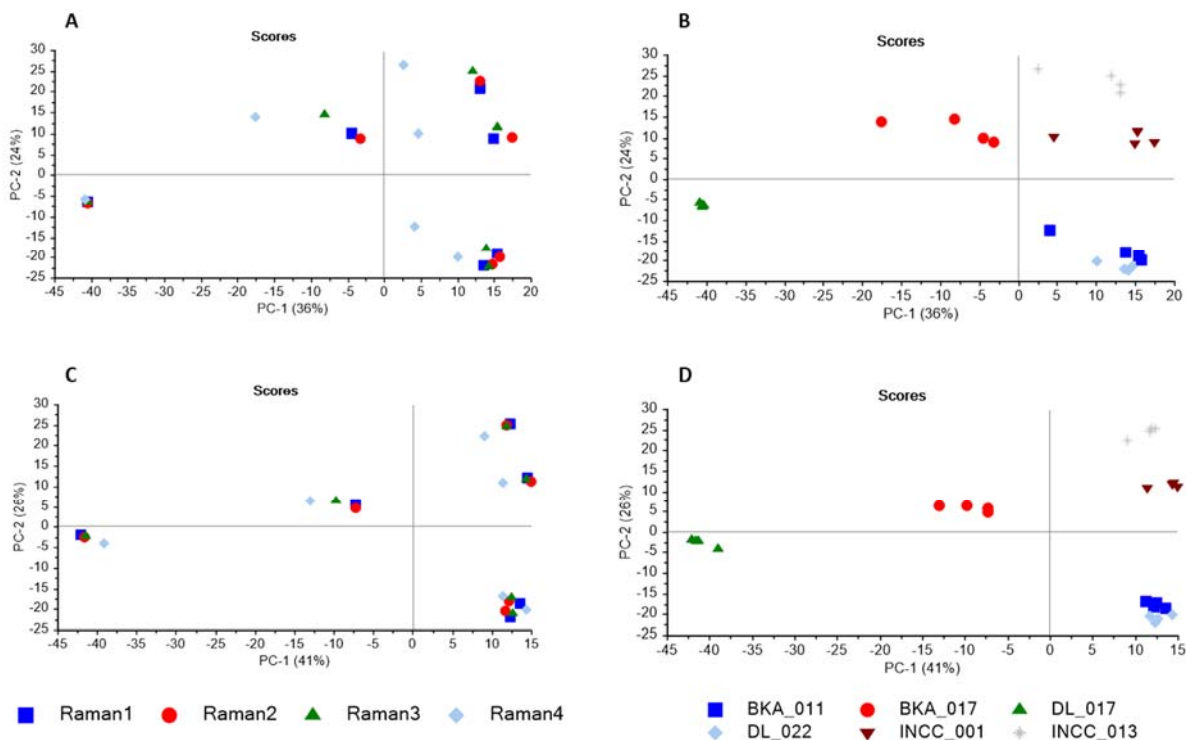


Figure 98 : Projections selon les deux premières composantes principales des spectres de transfert, respectivement avant (A et B) et après (C et D) application des modèles de transfert construits à l'aide de l'algorithme PDS. Les spectres sont représentés par des points de couleurs et formes différentes en fonction du spectromètre Raman utilisé pour l'acquisition (A et C) et en fonction des échantillons desquels ils sont issus (B et D).

Les modèles construits sur la base des neuf spectres de transfert par instrument, il est possible de les appliquer à l'ensemble des données de cette étude. De même que précédemment, les spectres sont représentés à l'aide d'une analyse en composantes principales, permettant de rendre compte de la dispersion des échantillons en fonction de l'instrument ayant produits les spectres (Figure 99).

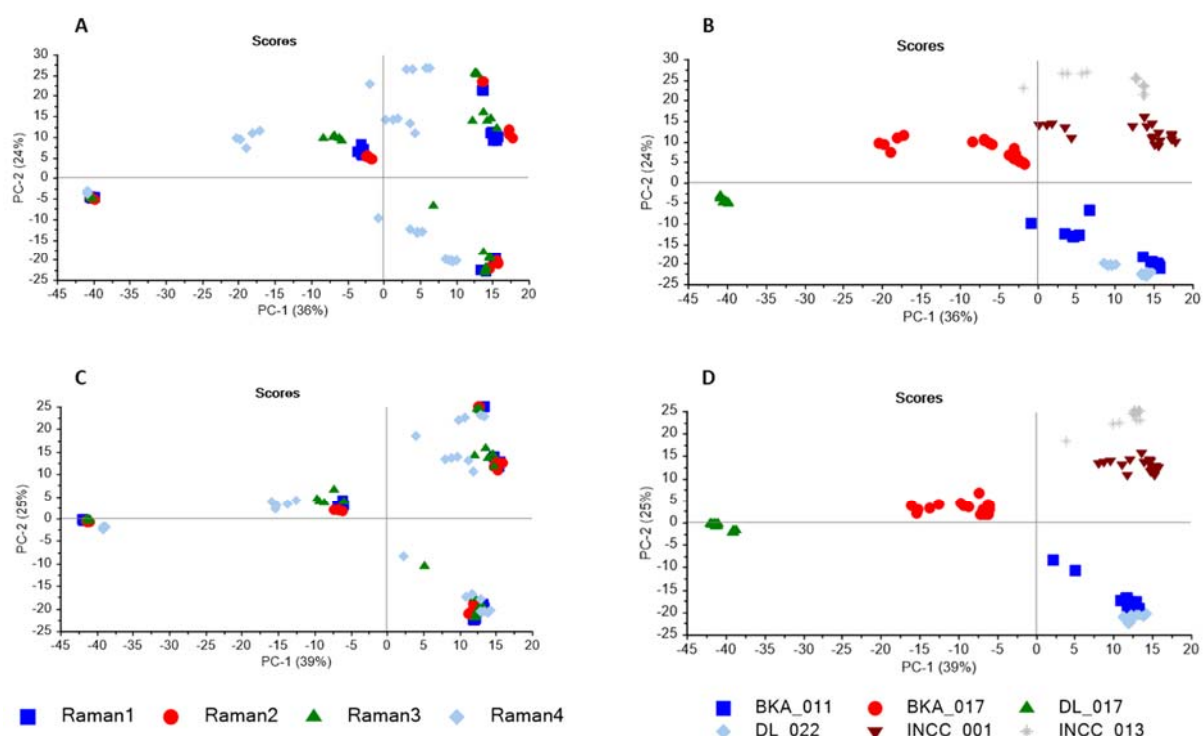


Figure 99 : Projections selon les deux premières composantes principales des tous les spectres, respectivement avant (A et B) et après (C et D) application des trois modèles de transfert PDS. Les spectres sont représentés par des points de couleurs et formes différentes en fonction du spectromètre Raman utilisé pour l'acquisition (A et C) et en fonction des échantillons desquels ils sont issus (B et D).

Les spectres transformés à l'aide des modèles PDS montrent une dispersion des données inter-laboratoires moins importantes que les données non traitées. La Figure 99 montre en effet que les échantillons forment des groupes différents en fonction de l'instrument utilisé, pour la majorité des échantillons testés, lorsqu'aucune correction n'est appliquée. Après application de la correction produite par les trois modèles PDS développés pour chacun des instruments secondaires, les groupes de spectres d'un même échantillon sont moins dispersés en fonction du spectromètre Raman employé. La comparabilité entre instrument est ainsi augmentée.

Cet algorithme est particulièrement intéressant lorsque de nombreuses données ont été acquises sans calibration complète, car il n'est souvent pas envisageable d'analyser une nouvelle fois l'ensemble des échantillons d'une base de données à l'aide d'une nouvelle procédure de calibration. L'algorithme PDS est d'autant plus intéressant qu'il ne réclame qu'un nombre restreint de spectres représentatifs afin de constituer un ensemble de spectres de transfert, permettant la construction du modèle. D'un point de vue opérationnel, il serait par exemple envisageable d'acquérir un nombre limité d'échantillons sur un instrument secondaire (slave), afin de construire un modèle PDS de transfert vers l'instrument primaire (master) qui aurait été utilisé pour produire une base de données. Puis, lorsqu'une requête doit être faite sur cette base de données à partir d'un spectre mesuré sur l'instrument secondaire, il est possible d'appliquer la correction du modèle PDS afin de maximiser la comparabilité entre les spectres de la base de données avec le spectre inconnu (Figure 100). Il faut noter néanmoins qu'il est nécessaire de réévaluer régulièrement le sous-ensemble de spectres de transfert au fur et à mesure que la base de données est réapprovisionnée par de nouvelles entrées.

Ceci étant nécessaire afin de s'assurer de la représentativité des spectres de transfert. Le modèle PDS n'est donc pas immuable et doit également être réévalué de façon régulière.

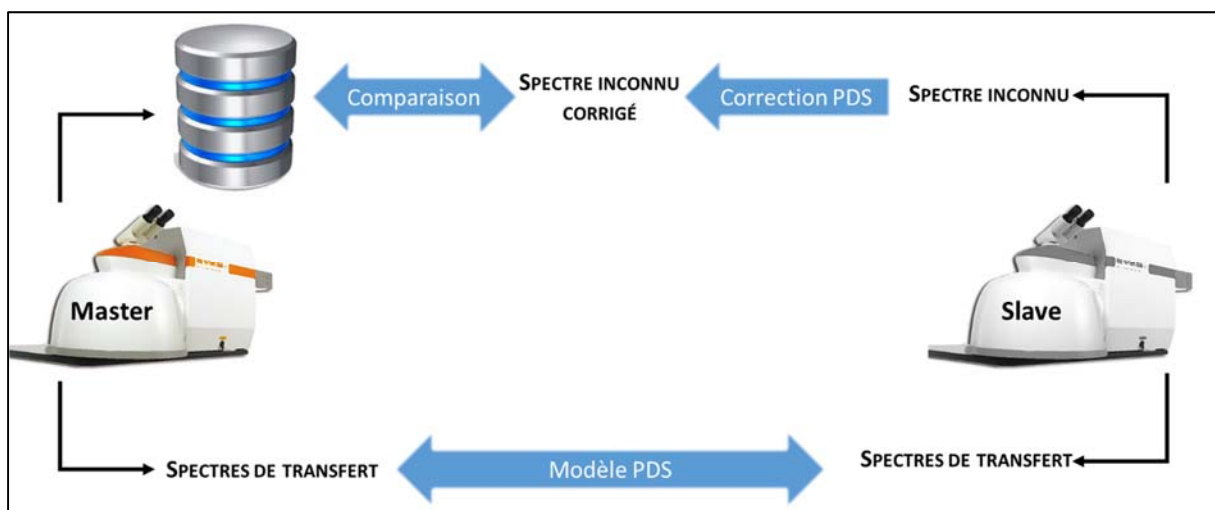


Figure 100 : Schématisation d'un processus de requête dans une base de données, avec l'application d'un modèle de transfert PDS. Un nombre limité de spectres représentatifs de la base de données sont d'abord analysés sur chaque spectromètre. Sur la base de ces données, un modèle PDS est construit. Ce modèle permet ensuite la correction d'un spectre inconnu avant sa comparaison à la base de données.

Finalement, cet algorithme de transfert est comparé à la procédure complète de calibration utilisée précédemment, sur la base des projections des analyses en composantes principales des spectres traités. Cette comparaison permet de se prononcer sur l'utilité d'une procédure complète de calibration, car celle-ci réclamant du temps d'acquisition supplémentaire pour chaque série d'analyses, elle pourrait être remplacée par un algorithme plus facile à mettre en œuvre. Or, la Figure 101 montrant les projections des deux premières composantes principales des échantillons après transformation PDS ou avec la procédure de calibration, permet de démontrer la prépondérance d'une procédure de calibration.

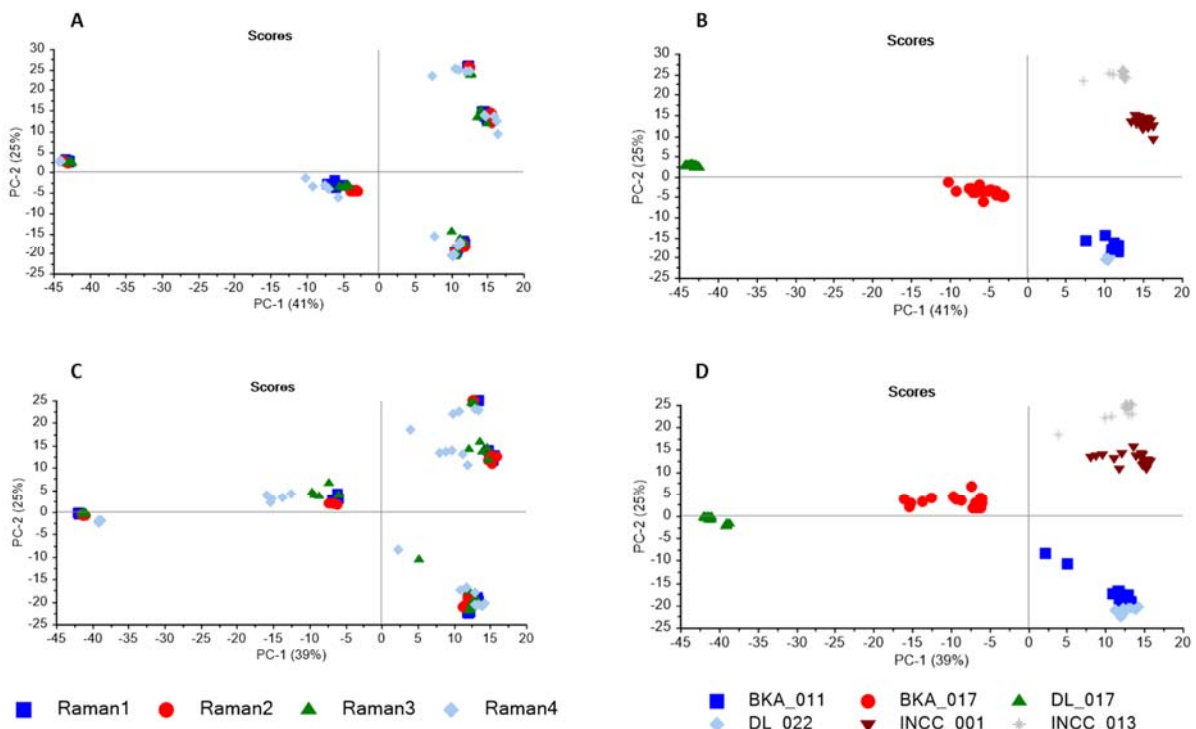


Figure 101 : Projections selon les deux premières composantes principales des tous les spectres, respectivement après application de la procédure complète de calibration (A et B) et après application des modèles PDS (C et D). Les spectres

sont représentés par des points de couleurs et formes différentes en fonction du spectromètre Raman utilisé pour l'acquisition (A et C) et en fonction des échantillons desquels ils sont issus (B et D).

En effet, la dispersion des spectres en fonction du spectromètre Raman utilisé est moins importante avec la procédure de calibration mise en place, par rapport à l'utilisation d'un algorithme de transfert (Figure 101). Bien que les groupes correspondant aux différents instruments soient moins dispersés au sein des spectres d'un même échantillon après application de PDS, les spectres se trouvent être mieux regroupés lors de l'application de la procédure de calibration proposée dans cette étude. De plus, cette procédure comporte l'avantage de ne pas dépendre d'un sous-ensemble de spectres représentatifs, ce qui rend l'application de la correction valable à long terme et indépendante de la croissance d'une base de données.

Hormis la comparaison des deux stratégies de correction de spectres afin d'optimiser la comparabilité inter-laboratoires, la combinaison de la procédure de calibration suivie de l'application de PDS aux données Raman de cette étude est finalement évaluée, de la même manière que précédemment. Or l'étude de la projection des deux premières composantes principales des données ayant été produites selon la procédure de calibration, suivie de l'application de trois modèles de correction PDS correspondants, permet de montrer une faible modification de la dispersion des données par rapport aux spectres uniquement calibrés (Figure 102, "Calibration & PDS"). La correction supplémentaire produite par l'application de cet algorithme de transfert à des données calibrées ne semble dès lors pas apporter une amélioration sensible de la dispersion des données, et donc de la comparabilité inter-laboratoires. De plus, la Figure 102 montre, à travers l'exemple de l'échantillon standard ("DL_001"), que l'application de l'algorithme de transfert produit des spectres présentant plus de bruit que lorsqu'aucune transformation de ce type n'est appliquée. On remarque ainsi que, même si les spectres après calibration combinée à un traitement PDS semblent moins variant en termes de décalage de l'échelle énergétique (Raman shift), ils comportent néanmoins un signal plus bruité que les mêmes spectres calibrés.

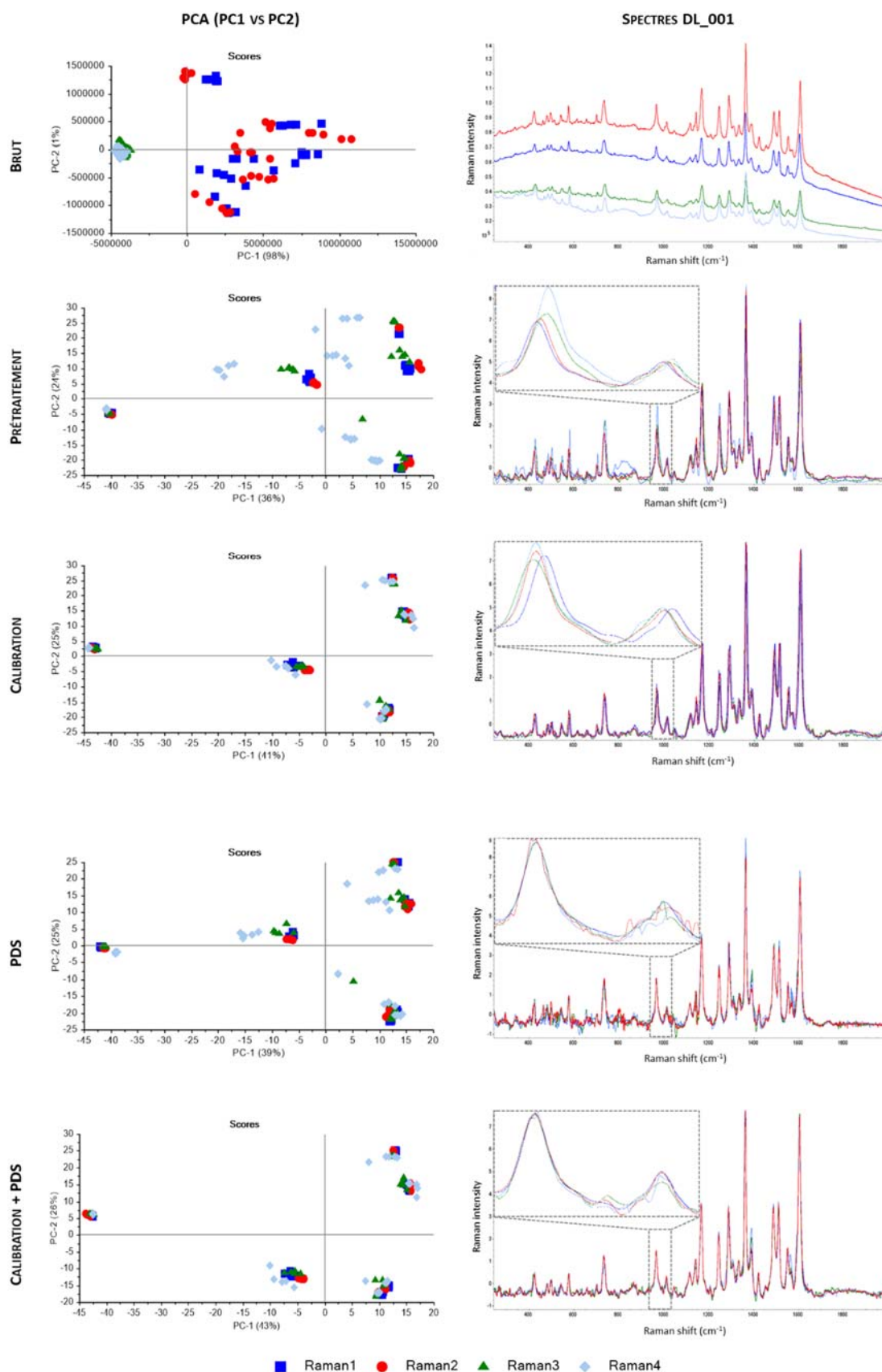


Figure 102 : Comparaison globale entre les différentes procédures testées dans cette étude. De haut en bas, les données brutes sont d'abord présentées, puis les données prétraitées (lissage, ligne de base et normalisation), suivie des résultats après procédure de calibration, après application de l'algorithme de transfert (PDS), ou encore après l'application combinée de PDS sur des données calibrées. La première colonne correspond aux projections des deux premières composantes principales, où chaque spectre est représenté par un point de couleur et forme différente en fonction du spectromètre. La seconde colonne correspond à la comparaison des spectres de l'échantillon standard DL_001 en fonction de l'instrument, avec la mise en évidence de la région comprise entre 950 et 1024 cm^{-1} .

Les deux stratégies de correction évaluées permettent de pallier à des décalages de l'abscisse ainsi que de l'intensité de spectres Raman entre instruments. L'ajout non négligeable de bruit aux spectres traités à l'aide d'un algorithme de transfert par rapport à la procédure de calibration proposée, ainsi que le caractère impermanent de cette modification, implique néanmoins une prépondérance à la procédure de calibration lorsque celle-ci est envisageable. Cette dichotomie entre une calibration complète de l'instrument ou l'utilisation d'un algorithme de transfert, de type PDS, n'est par ailleurs pas toujours adéquate. Il est effectivement envisageable d'appliquer une procédure de calibration à de nouvelles acquisitions, tout en effectuant des corrections de données antérieures non calibrées, à l'aide d'un algorithme de transfert, afin d'éviter la nouvelle acquisition de spectres de toute une base de données par exemple. Cela reviendrait à analyser les échantillons représentatifs de la base de données une nouvelle fois, à l'aide d'une procédure complète de calibration de l'instrument, pour autant que ces échantillons aient une réponse stable dans le temps. Ces nouvelles données seraient ensuite introduites comme instrument primaire afin de construire un modèle PDS entre les spectres de la base, considérés comme instrument secondaire, et les spectres nouvellement calibrés.

Les conclusions de cette étude inter-laboratoires se fondent sur les données produites par l'analyse des couches de couleurs d'un faible nombre de systèmes de peintures automobiles de couleur rouge par quatre instruments différents. Cet échantillonnage limité par le temps d'acquisition nécessaire ne permet pas de formuler des conclusions d'ordre général, car les échantillons analysés ne sont pas exhaustifs et représentatifs de tous les types de peintures pouvant être analysés dans un cadre forensique. Cette étude permet néanmoins de rendre compte de l'influence d'une procédure de calibration et son importance lors de comparaisons de données provenant de différents spectromètres Raman. La piste de l'utilisation d'un algorithme de transfert (PDS) en combinaison ou en remplacement de la procédure complète de calibration d'un instrument montre également les possibilités qu'offrent de tels algorithmes, ainsi que leurs limitations dans une éventuelle implémentation dans le cadre de la création ou la maintenance d'une base de données Raman de peintures automobiles.

11 CARACTÉRISATION DES DONNÉES RAMAN

11.1 DONNÉES RAMAN AVEC LASER 785NM

Les spectres Raman récoltés sur l'ensemble des couches de couleurs des peintures de l'échantillonnage global de cette thèse ont tout d'abord été étudié visuellement, à commencer par les spectres produits avec le laser à 785nm. Sur la base de l'étude et la comparaison visuelle de ces spectres, il est possible de constituer 11 groupes distincts de spectres présentant des motifs généraux similaires.

Les résultats de la comparaison visuelle des spectres acquis à 785nm de l'ensemble des peintures automobiles de couleur rouge, sont résumés dans le Tableau 22. Chaque groupe de spectres est ensuite analysé séparément afin de caractériser les constituants détectés par la spectroscopie Raman au sein des peintures de cette étude. Cette caractérisation est effectuée par comparaison avec un ouvrage de référence décrivant les bandes caractéristiques de groupes chimiques (Socrates, 2004), une base de données Raman de pigments de l'Institut Royal du Patrimoine Artistique (IRPA) de Belgique (Fremout & Saverwyns, 2012), des bases de données européennes de pigments présentes dans EUCAP (Raman Dyes and Pigments BKA 2012.01, Raman Dyes and Pigments EPG 2014.01, Raman Pigments IRCGN, Raman Organic Pigments Kunsthochschule Bern 2013), une base de données du laboratoire de l'ESC, ainsi que la littérature spécialisée dans l'identification de pigments par spectroscopie Raman (Palenik et al., 2011; Scherrer et al., 2009). La caractérisation est finalement confirmée, lorsque cela est possible, par l'acquisition d'un spectre de référence du pigment en question à l'aide du spectromètre Raman utilisé dans cette étude.

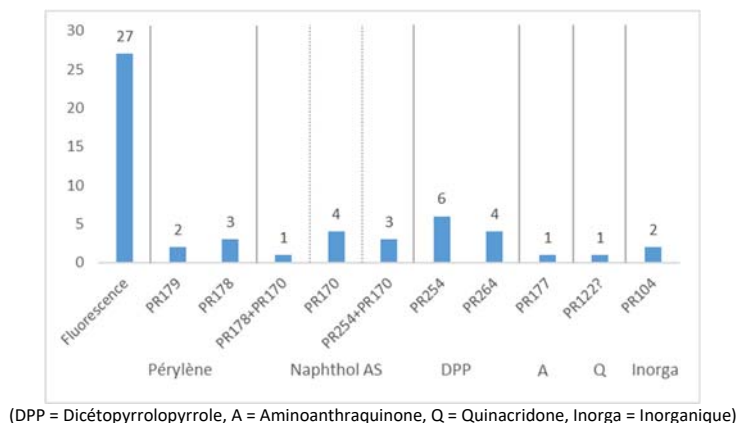


Figure 103 : Répartition des caractérisations Raman (785nm) au sein de l'échantillonnage de peinture des 54 véhicules.

Sept groupes principaux se distinguent au sein des échantillons considérés, en fonction des catégories chimiques des pigments composant la peinture analysée (Figure 103). Le plus grand groupe (50%) présente néanmoins des spectres Raman possédant un fort signal de fluorescence ne permettant pas de caractériser de composés. Suivent ensuite les peintures ayant un pigment de type dicétopyrrolopyrrole (DPP) et ses mélanges (24%), naphthol AS (NAS) et ses mélanges (15%), pérylène et ses mélanges (11%), inorganique (4%), aminoanthraquinone (A, 2%) et quinacridone (Q, 2%). La présence d'autres pigments ou composés n'a pas été confirmée par la caractérisation effectuée à l'aide de la littérature et des bases de données à disposition.

Tableau 22 : Récapitulatif des groupes observés par comparaison des spectres Raman (785nm) des peintures de cette étude :

ECHANTILLON \ GROUPE	1 FLUO	2 PR179	3 PR178	4 PR170	5 PR178+ 170	6 PR254	7 PR264	8 PR254+ 170	9 PR177	10 PR122?	11 PR104
BKA_001							X				
BKA_002	X										
BKA_003	X										
BKA_004	X										
BKA_005	X										
BKA_006	X										
BKA_007	X										
BKA_008	X										
BKA_009	X										
BKA_010							X				
BKA_011							X				
BKA_012	X										
BKA_013							X				
BKA_015	X										
BKA_017									X		
BKA_018	X										
BKA_019	X										
BKA_020	X										
BKA_021	X										
BKA_022	X										
DL_001				X							
DL_003				X							
DL_005	X										
DL_006											X
DL_007						X					
DL_008	X										
DL_009	X										
DL_010	X										
DL_011	X										
DL_013						X					
DL_014						X					
DL_015	X										
DL_016	X										
DL_017											X
DL_019		X									
DL_020						X					
DL_021						X					
DL_022						X					
INCC_001				X							
INCC_003	X										
INCC_004			X								
INCC_005			X								
INCC_007								X			
INCC_008	X										
INCC_009			X								
INCC_010	X										
INCC_011								X			
INCC_012					X						
INCC_013				X							
INCC_014										X	
INCC_015	X										
INCC_017		X									
INCC_018	X										
INCC_019								X			
Total	27	2	3	4	1	6	4	3	1	1	2

11.1.1 GROUPES DE SPECTRES

11.1.1.1 Groupe 1 – 785nm

Il s'agit du groupe le plus représenté au sein de l'échantillonnage global de cette étude, totalisant 27 échantillons parmi les 54 peintures automobiles rouges analysées (50%). Seulement, il s'agit également du groupe de spectres ne présentant aucun pic ou élément discernable, permettant la caractérisation de groupes chimiques. Seul un signal possédant un motif de fluorescence peut être observé pour l'ensemble des spectres des échantillons de ce groupe, comme l'atteste la Figure 104. Les spectres de ce groupe restent donc non caractérisés à ce stade des analyses.

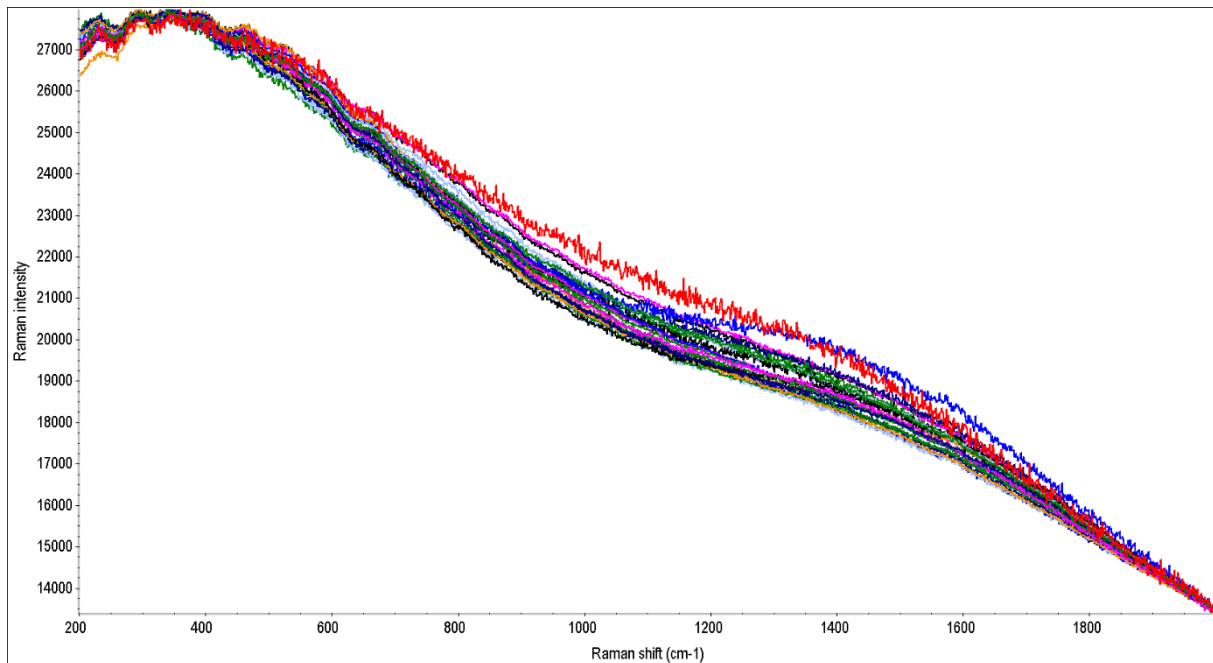


Figure 104 : Spectres représentatifs des échantillons formant le "Groupe 1", défini précédemment par comparaison visuelle. Spectres Raman (bruts) acquis à l'aide d'un laser à 785nm.

11.1.1.2 Groupe 2 – 785nm

Ce groupe est constitué de deux échantillons représentant environ 4% de l'échantillonnage global de cette étude. La caractérisation met en évidence un pigment PR179 possédant une structure polycyclique de type pérylène, illustrée sur la Figure 105.

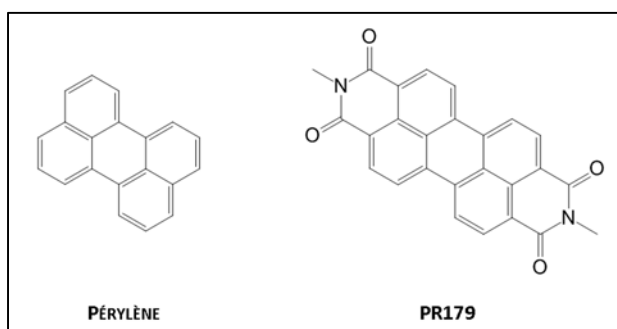


Figure 105 : Illustration de la structure chimique du pigment PR179 (à droite) et son noyau pérylène (à gauche).

Les pics caractéristiques de ce pigment ainsi qu'une comparaison entre un standard de ce dernier avec un spectre représentatif du groupe d'échantillons sont présentés sur la Figure 106. Le pic présent à 1305cm^{-1} représente les amines composant la structure de la molécule du pigment PR179, non présents sur le noyau pérylène (Figure 105). De même, le pic à 1693cm^{-1} représente les groupes cétones de la structure du pigment.

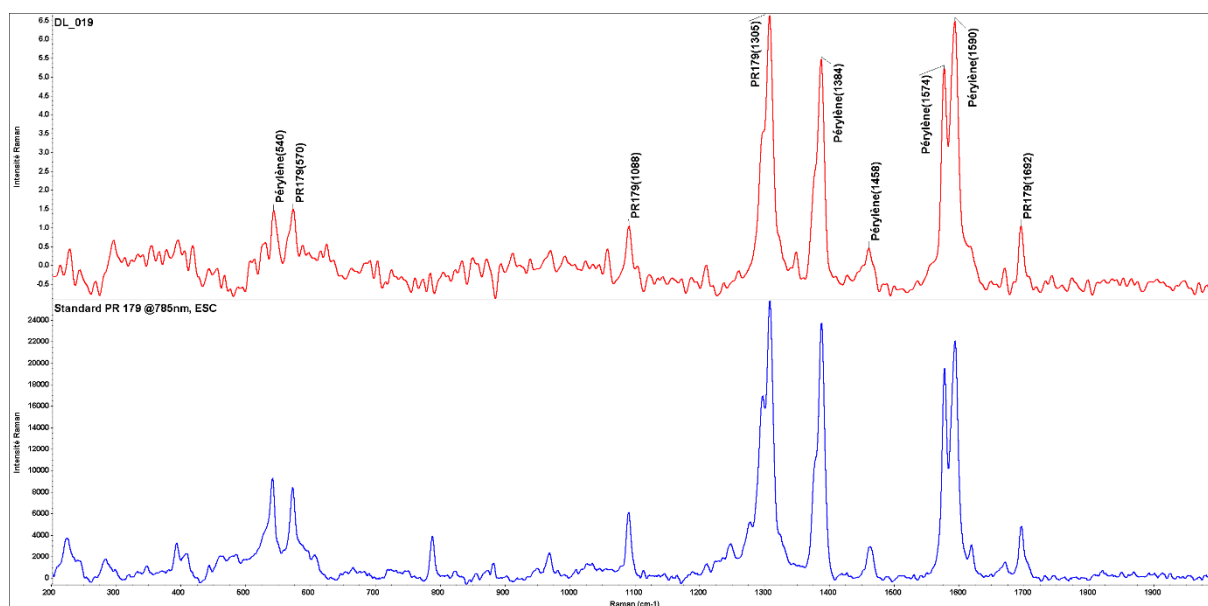


Figure 106 : Comparaison d'un spectre Raman (785nm) représentatif de l'échantillon DL_019 (en haut) avec le pigment PR179 (en bas), standard analysé avec le même spectromètre Raman de l'ESC. Les pics caractérisés sont annotés sur le spectre de l'échantillon DL_019. Les pics caractéristiques de la catégorie chimique "pérylène" sont différenciés des pics spécifiques du pigment PR179.

11.1.1.3 Groupe 3 – 785nm

Ce groupe est constitué de trois échantillons représentant environ 6% de l'échantillonnage global de cette étude. La caractérisation met en évidence un pigment PR178 possédant une structure polycyclique de type pérylène, illustrée sur la Figure 107.

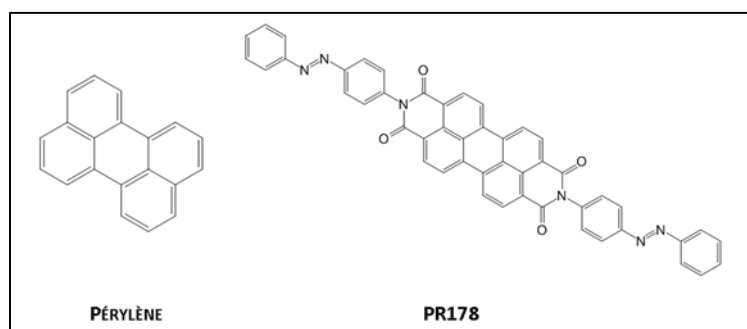


Figure 107 : Illustration de la structure chimique du pigment PR178 (à droite) et son noyau pérylène (à gauche).

Les pics caractéristiques de ce pigment ainsi qu'une comparaison entre un standard de ce dernier avec un spectre représentatif du groupe d'échantillons sont présentés sur la Figure 108. Le pic présent à 1312cm^{-1} représente les amines composant la structure de la molécule du pigment PR178, non présents sur le noyau pérylène (Figure 105). De même, le pic à 1717cm^{-1} représente les groupes cétones de la structure du pigment.

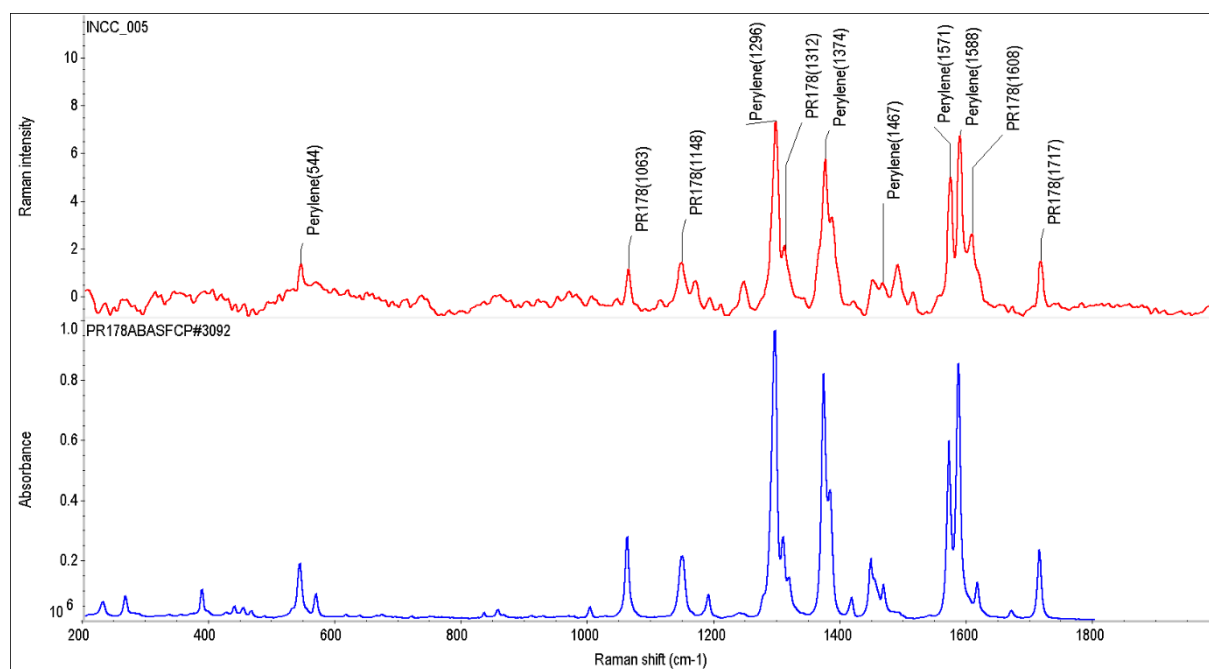


Figure 108 : Comparaison d'un spectre Raman (785nm) représentatif de l'échantillon INCC_005 (en haut) avec le pigment PR178 (en bas), tiré de la base de données Raman de pigments de l'IRPA. Les pics caractérisés sont annotés sur le spectre de l'échantillon INCC_005. Les pics caractéristiques de la catégorie chimique "pérylène" sont différenciés des pics spécifiques du pigment PR178.

11.1.1.4 Groupe 4 – 785nm

Ce groupe est constitué de quatre échantillons représentant environ 7% de l'échantillonnage global de cette étude. La caractérisation met en évidence un pigment PR170 possédant une structure monoazo de type naphthol AS, illustrée sur la Figure 109.

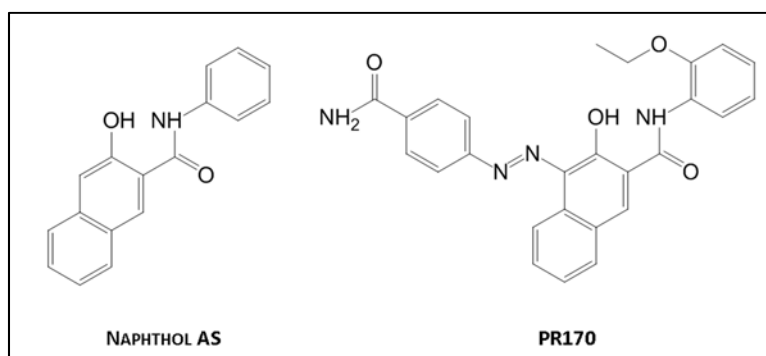


Figure 109 : Illustration de la structure chimique du pigment PR170 (à droite) et son noyau naphthol (à gauche).

Les pics caractéristiques de ce pigment ainsi qu'une comparaison entre un standard de ce dernier avec un spectre représentatif du groupe d'échantillons sont présentés sur la Figure 110. Le pic présent à 1016cm^{-1} représente, par exemple, le groupe éther (C-O-C) composant la structure de la molécule du pigment PR170, non présents sur le noyau naphthol (Figure 109).

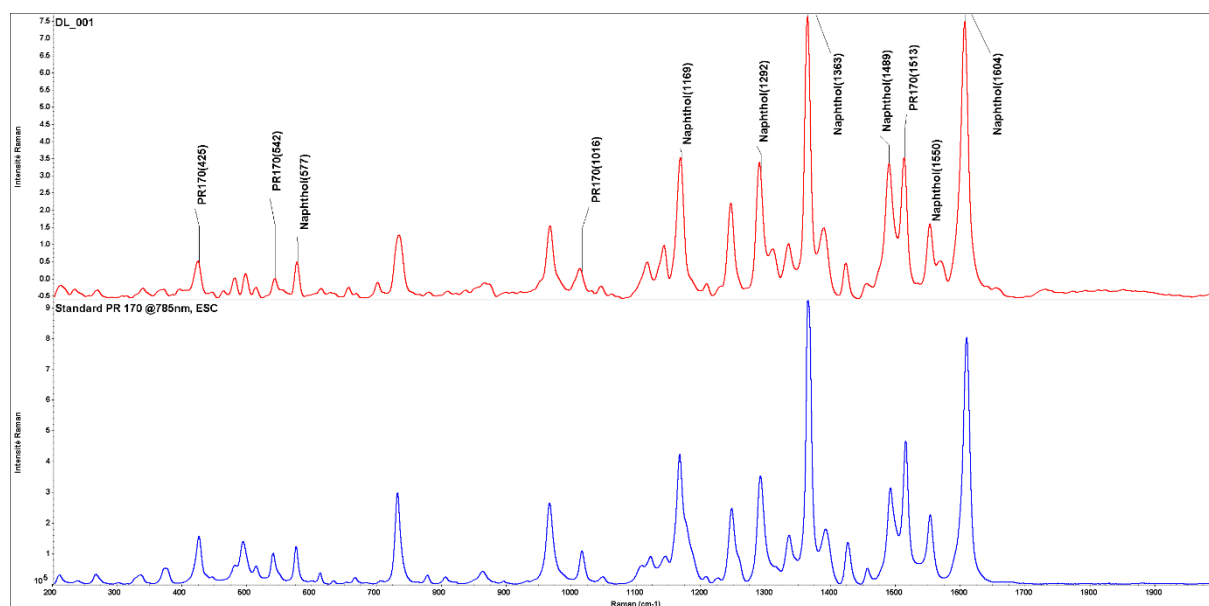


Figure 110 : Comparaison d'un spectre Raman (785nm) représentatif de l'échantillon DL_001 (en haut) avec le pigment PR170 (en bas), analysés avec le même spectromètre Raman de l'ESC (785nm). Les pics caractérisés sont annotés sur le spectre de l'échantillon DL_001. Les pics caractéristiques de la catégorie chimique "naphthol AS" sont différenciés des pics spécifiques du pigment PR170.

11.1.1.5 Groupe 5 – 785nm

Ce groupe est constitué d'un unique échantillon représentant environ 2% de l'échantillonnage global de cette étude. La caractérisation met en évidence un mélange des pigments PR178 et PR170, possédant respectivement une structure de type pérylène, ainsi qu'une structure monoazo de type naphthol AS, illustrées sur la Figure 111.

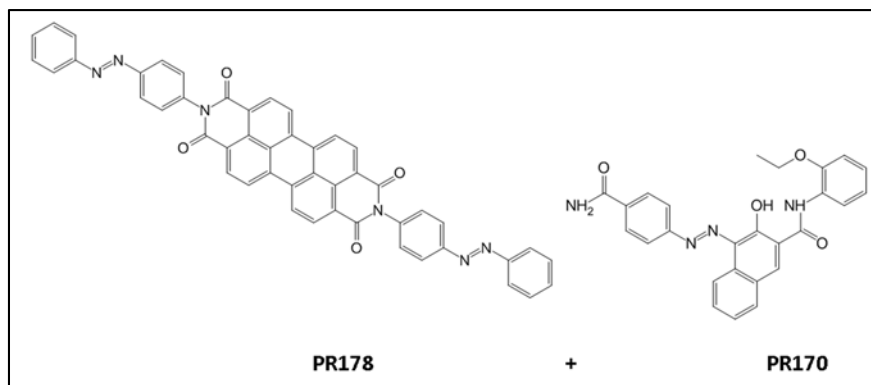


Figure 111 : Illustration des structures chimiques du mélange de pigments PR178 (à gauche) et PR170 (à droite).

Les pics caractéristiques de ce mélange de pigments ainsi qu'une comparaison entre des standards de ces derniers avec un spectre représentatif du groupe sont présentés sur la Figure 110. L'étude des intensités relatives des pics liés aux deux pigments constituant le mélange permet de montrer la prépondérance du signal du pigment PR178 par rapport au signal du pigment PR170 (Figure 112).

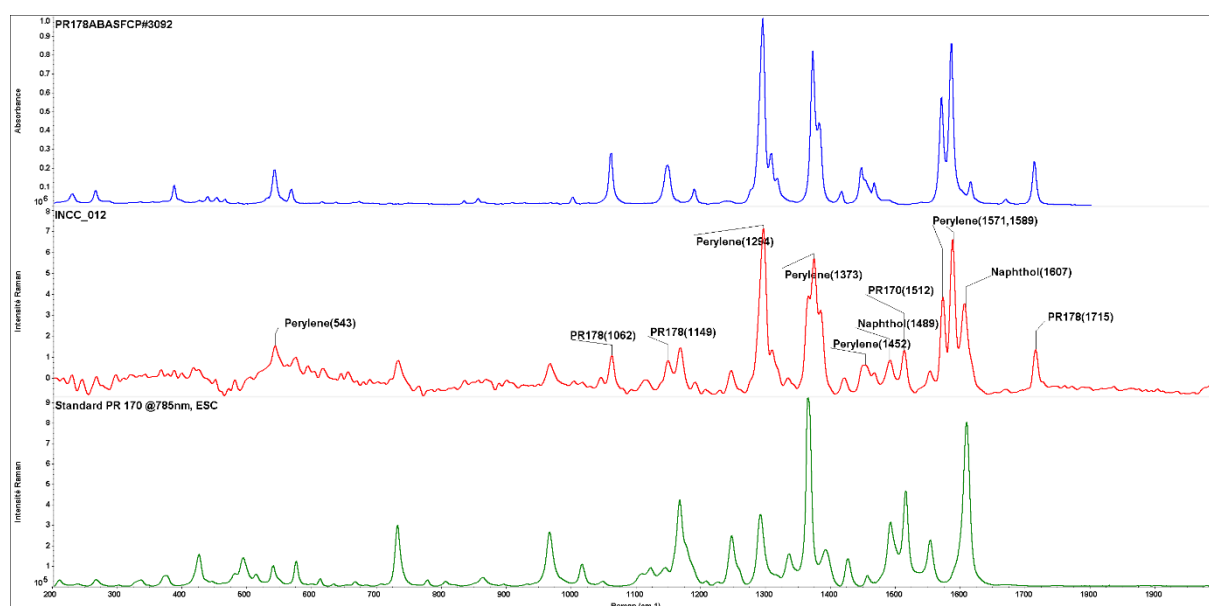


Figure 112 : Comparaison d'un spectre Raman (785nm) représentatif de l'échantillon INCC_012 (au milieu) avec les pigments PR178 (en haut), tiré de la base de données Raman de pigments de l'IRPA, et PR170 (en bas), analysé avec le même spectromètre Raman de l'ESC (785nm). Les pics caractérisés sont annotés sur le spectre de l'échantillon INCC_012.

11.1.1.6 Groupe 6 – 785nm

Ce groupe est constitué de six échantillons représentant environ 10% de l'échantillonnage global de cette étude. La caractérisation met en évidence un pigment PR254 possédant une structure polycyclique de type dicétopyrrolopyrrole (DPP), illustrée sur la Figure 113.

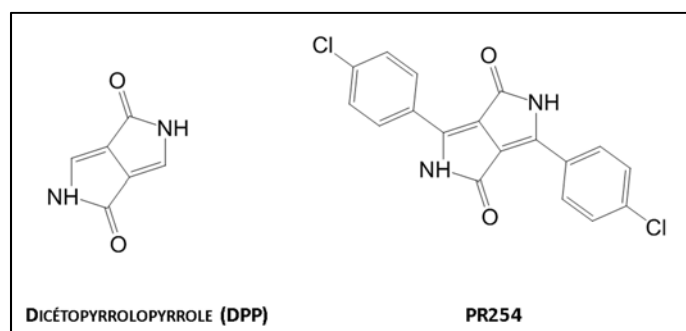


Figure 113 : Illustration de la structure chimique du pigment PR254 (à droite) et son noyau DPP (à gauche).

Les pics caractéristiques de ce pigment ainsi qu'une comparaison entre un standard de ce dernier avec un spectre représentatif du groupe d'échantillons sont présentés sur la Figure 110. Le pic présent à 1090cm^{-1} représente, par exemple, le groupe chlorobenzène (substitué en position para) composant la structure de la molécule du pigment PR254, non présent sur le noyau DPP (Figure 113).

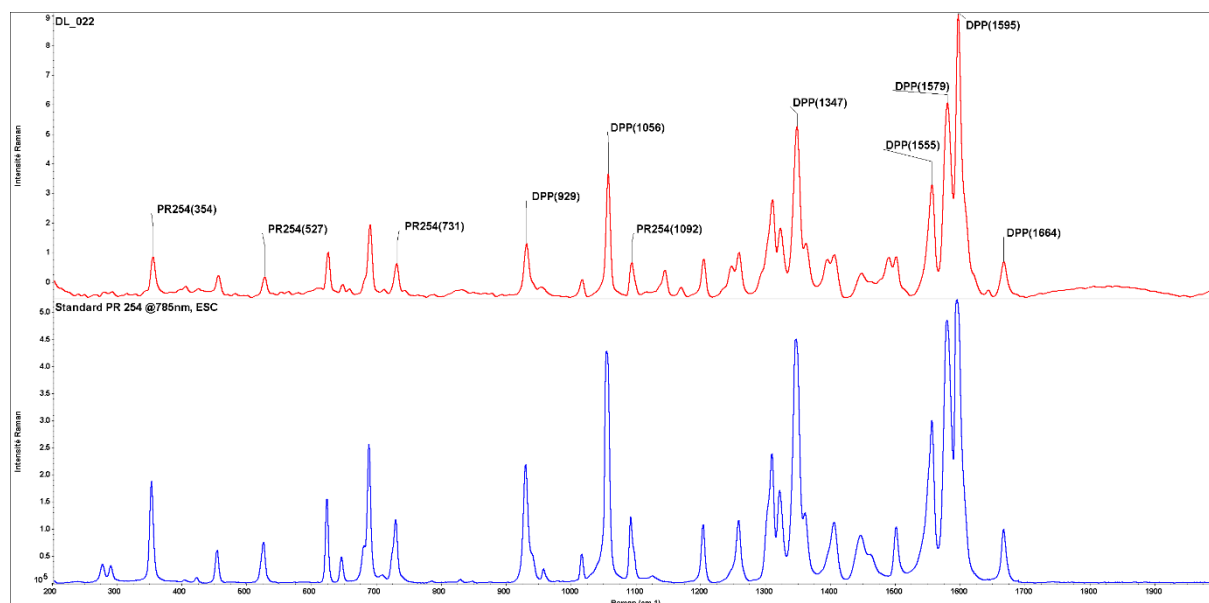


Figure 114 : Comparaison d'un spectre Raman (785nm) représentatif de l'échantillon DL_022 (en haut) avec le pigment PR254 (en bas), analysé avec le même spectromètre Raman de l'ESC (785nm). Les pics caractérisés sont annotés sur le spectre de l'échantillon DL_022. Les pics caractéristiques de la catégorie chimique "DPP" sont différenciés des pics spécifiques du pigment PR254.

11.1.1.7 Groupe 7 – 785nm

Ce groupe est constitué de quatre échantillons représentant environ 7% de l'échantillonnage global de cette étude. La caractérisation met en évidence un pigment PR264 possédant une structure polycyclique de type dicétopyrrolopyrrole (DPP), illustrée sur la Figure 115.

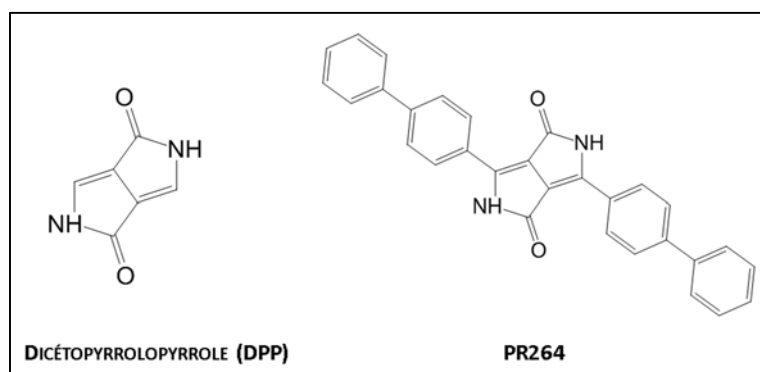


Figure 115 : Illustration de la structure chimique du pigment PR264 (à droite) et son noyau DPP (à gauche).

Les pics caractéristiques de ce pigment ainsi qu'une comparaison entre un standard de ce dernier avec un spectre représentatif du groupe d'échantillons sont présentés sur la Figure 116. Les pics présents à 408, 1292 et 1608 cm^{-1} sont spécifiques à la structure de la molécule du pigment PR264, non présent sur le noyau DPP.

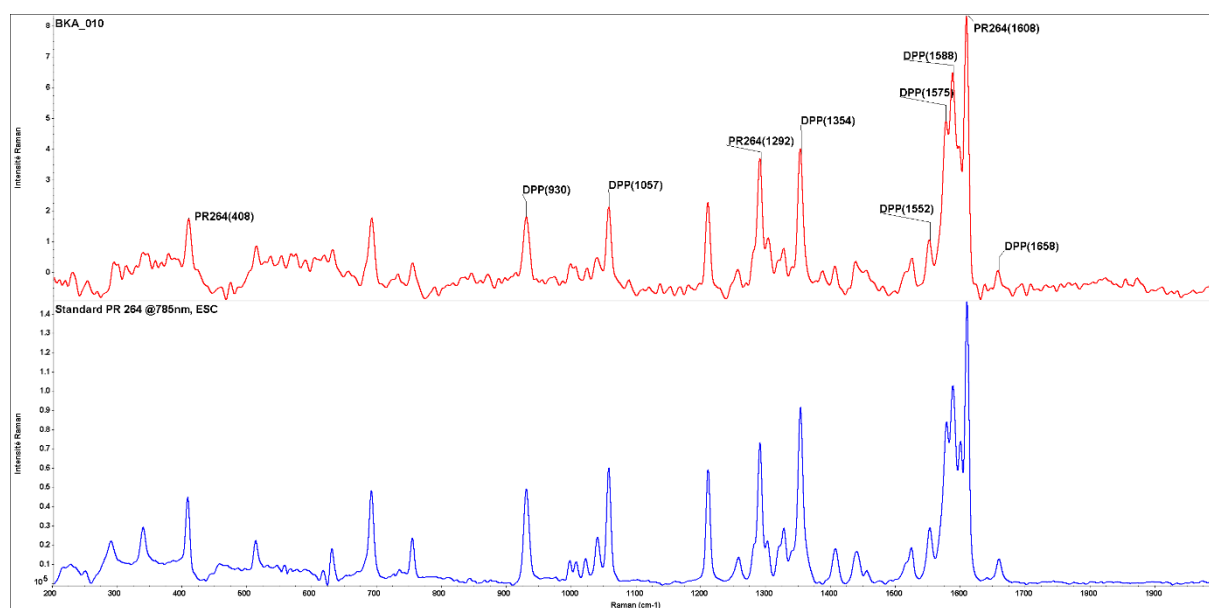


Figure 116 : Comparaison d'un spectre Raman (785nm) représentatif de l'échantillon BKA_010 (en haut) avec le pigment PR264 (en bas), analysé avec le même spectromètre Raman de l'ESC (785nm). Les pics caractérisés sont annotés sur le spectre de l'échantillon BKA_010. Les pics caractéristiques de la catégorie chimique "DPP" sont différenciés des pics spécifiques du pigment PR264.

11.1.1.8 Groupe 8 – 785nm

Ce groupe est constitué de trois échantillons représentant environ 6% de l'échantillonnage global de cette étude. La caractérisation met en évidence un mélange des pigments PR254 et PR170 possédant respectivement une structure de type DPP, ainsi qu'une structure monoazo de type naphthol AS, illustrées sur la Figure 117.

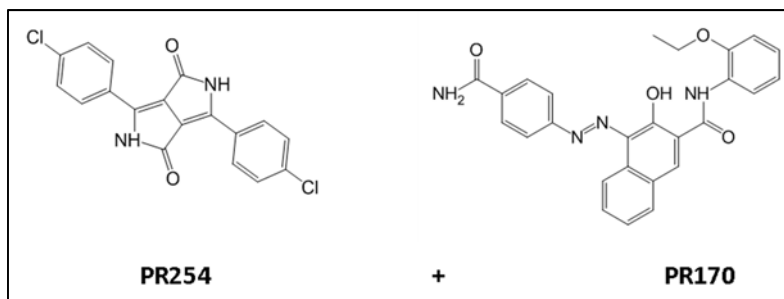


Figure 117 : Illustration des structures chimiques du mélange de pigments PR254 (à gauche) et PR170 (à droite).

Les pics caractéristiques de ce mélange de pigments ainsi qu'une comparaison entre des standards de ces derniers avec un spectre représentatif du groupe sont présentés sur la Figure 118.

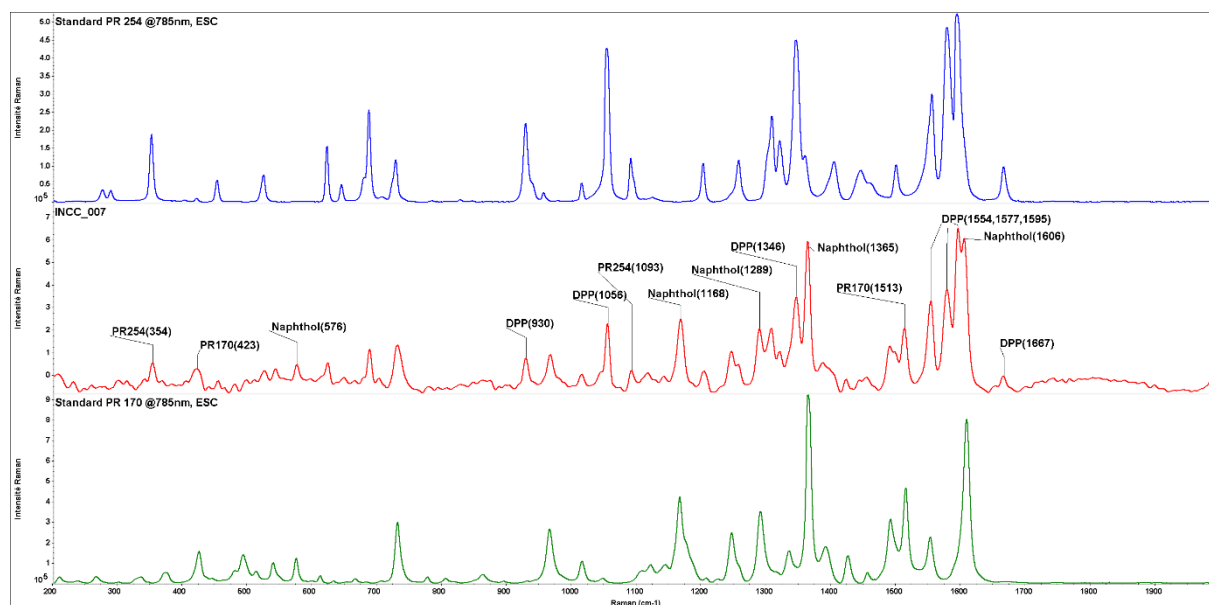


Figure 118 : Comparaison d'un spectre Raman (785nm) représentatif de l'échantillon INCC_007 (au milieu) avec les pigments PR254 (en haut) et PR170 (en bas), analysés avec le même spectromètre Raman de l'ESC (785nm). Les pics caractérisés sont annotés sur le spectre de l'échantillon INCC_007.

11.1.1.9 Groupe 9 – 785nm

Ce groupe est constitué d'un unique échantillon représentant environ 2% de l'échantillonnage global de cette étude. La caractérisation met en évidence un pigment PR177 possédant une structure polycyclique de type aminoanthraquinone, illustrée sur la Figure 119.

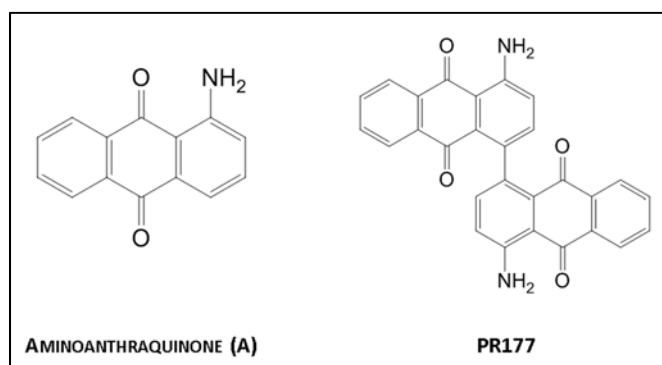


Figure 119 : Illustration de la structure du pigment PR177 (à droite) et son noyau aminoanthraquinone (à gauche).

Les pics caractéristiques de ce pigment ainsi qu'une comparaison entre un standard de ce dernier avec un spectre représentatif du groupe sont présentés sur la Figure 120.

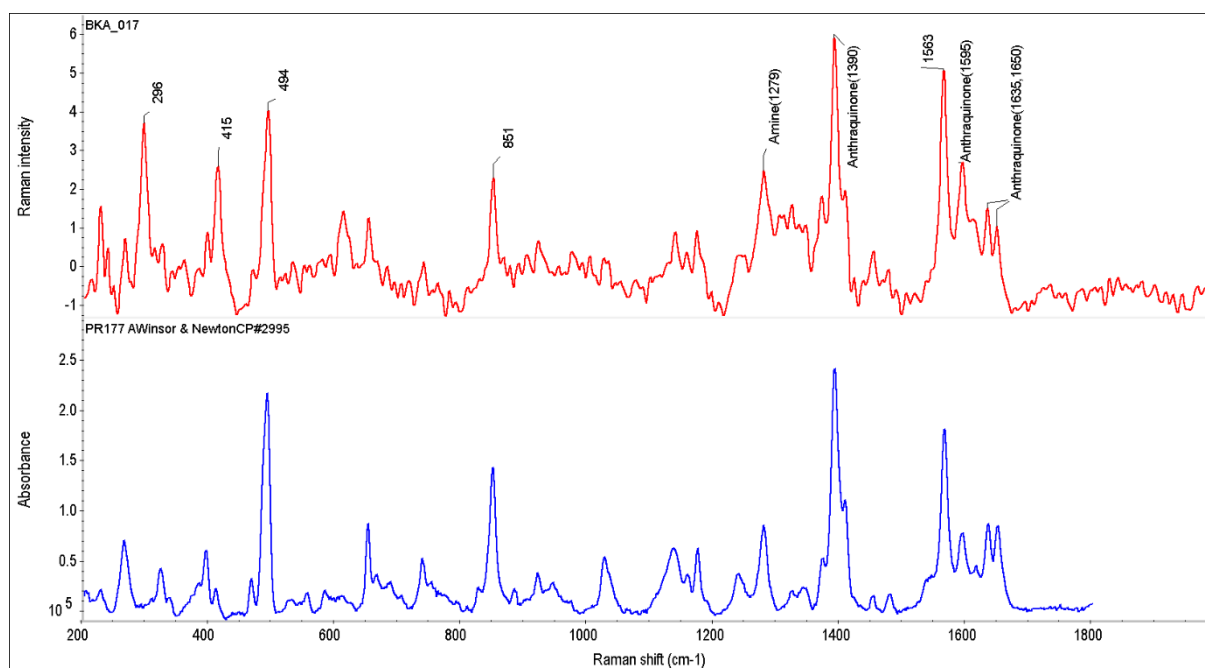


Figure 120 : Comparaison d'un spectre Raman (785nm) représentatif de l'échantillon BKA_017 (en haut) avec le pigment PR177 (en bas), tiré de la base de données Raman de pigments de l'IRPA. Les pics caractérisés sont annotés sur le spectre de l'échantillon BKA_017. Les pics caractéristiques de la catégorie chimique "Aminoanthraquinone" (A) sont différenciés des pics spécifiques du pigment PR177.

11.1.1.10 Groupe 10 – 785nm

Ce groupe est constitué d'un unique échantillon représentant environ 2% de l'échantillonnage global de cette étude. Le bruit de fond important présent sur les spectres Raman ne permet pas une caractérisation confirmée. Néanmoins, la présence d'un pigment PR122 possédant une structure polycyclique de type quinacridone (Q) ne peut être écarté (Figure 121). Cela sera par ailleurs confirmé par l'analyse Raman de cet échantillon à l'aide d'un laser à 488nm.

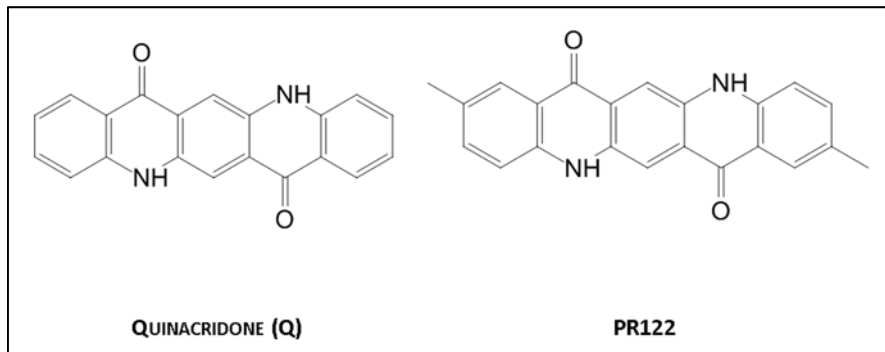


Figure 121 : Illustration de la structure chimique du pigment PR122 (à droite) et son noyau quinacridone (à gauche).

Les pics caractéristiques de ce pigment ainsi qu'une comparaison entre un standard de ce dernier avec un spectre représentatif du groupe sont présentés sur la Figure 122.

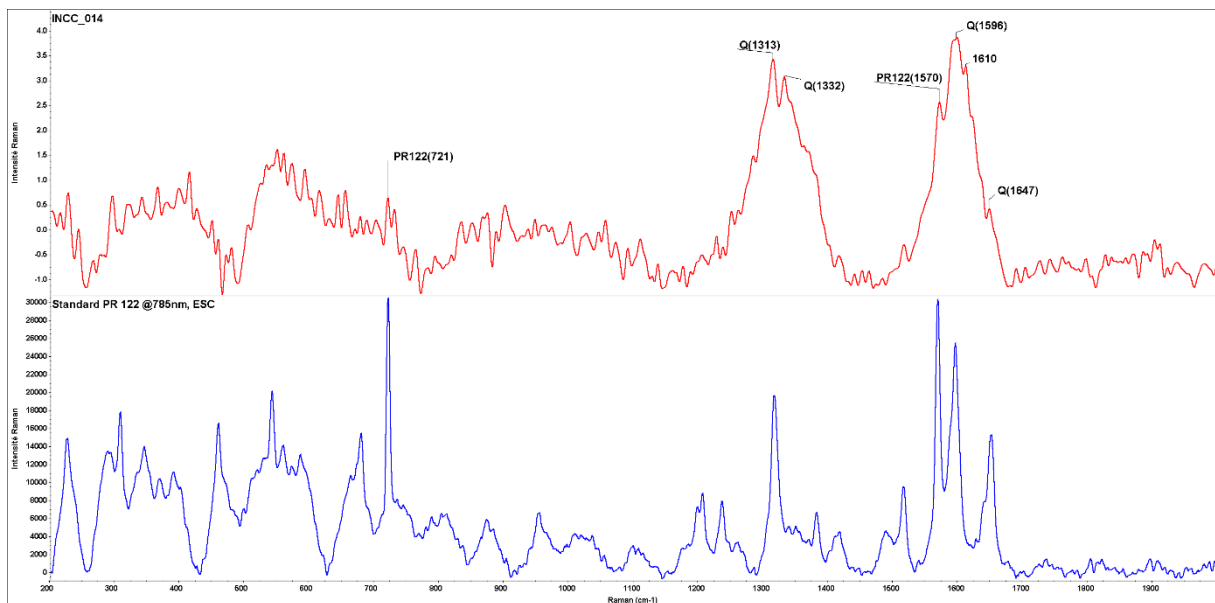


Figure 122 : Comparaison d'un spectre Raman (785nm) représentatif de l'échantillon INCC_014 (en haut) avec le pigment PR122 (en bas), analysé avec le même spectromètre Raman de l'ESC (785nm). Les pics caractérisés sont annotés sur le spectre de l'échantillon INCC_014. Les pics caractéristiques de la catégorie chimique "quinacridone" (Q) sont différenciés des pics spécifiques du pigment PR122.

11.1.1.11 Groupe 11 – 785nm

Ce groupe est constitué de deux échantillons représentant environ 4% de l'échantillonnage global de cette étude. La caractérisation met en évidence un pigment inorganique PR104.

Les pics caractéristiques de ce pigment ainsi qu'une comparaison entre un standard de ce dernier avec un spectre représentatif du groupe d'échantillons sont présentés sur la Figure 123.

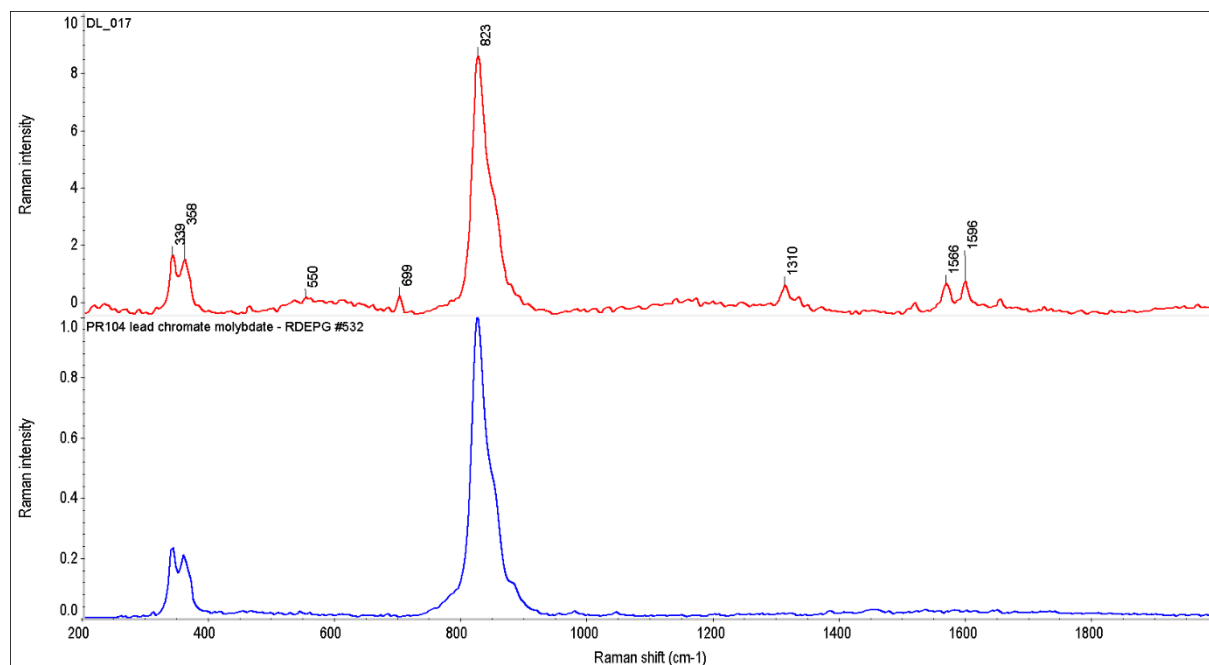


Figure 123 : Comparaison d'un spectre Raman (785nm) représentatif de l'échantillon DL_017 (en haut) avec le pigment PR104 (en bas), tiré de la base de données Raman de pigments du groupe peinture du réseau européen des laboratoires forensiques (ENFSI, EPG) et partie intégrante d'EUCAP.

11.1.2 DISCRIMINATIONS AU SEIN DES GROUPES

L'ensemble des groupes présentés dans la section précédente sont formés en fonction de la caractérisation en pigments par l'interprétation visuelle des spectres Raman (785nm) des échantillons de cette étude. Au sein de chacun des groupes, une nouvelle série de comparaisons visuelles permet de mettre en évidence des sous-groupes d'échantillons distinguables. Ces comparaisons se basent sur les positions et les intensités relatives des pics présent sur le signal. Les spectres bruts et prétraités (interpolation, ligne de base, normalisation) sont considérés. Tous les réplicas d'un même échantillon sont examinés afin de permettre une distinction prenant en considération l'homogénéité des analyses Raman. L'ensemble des comparaisons visuelles est résumé dans le Tableau 23, qui présente les sous-groupes déterminés avec les différences principales observées entre les spectres d'échantillons présentant la même caractérisation.

Tableau 23 : Récapitulatif des comparaisons visuelles au sein des groupes définis précédemment :

GROUPE	SOUS-GROUPE	ECHANTILLON(S)	DIFFÉRENCES AU SEIN DU GROUPE
1 / inconnu	-	27 échantillons présentés précédemment	aucune distinction particulière entre les spectres de ce groupe
2 / PR179	2.1	DL_019	bruit de fond très important pour INCC_017, avec un rapport signal sur bruit très faible et reproductible sur l'ensemble des réplicas.
	2.2	INCC_017	
3 / PR178	3.1	INCC_004	pics à 1615cm ⁻¹ et non à 1608cm ⁻¹
	3.2	INCC_005	pics additionnels à 1170 et 1512cm ⁻¹
	3.3	INCC_009	doublet présent à 1606+1617cm ⁻¹
4 / PR170	4.1	INCC_001	pics additionnels à 685, 930 et 1345cm ⁻¹ doublets à 350+360 et 611+622cm ⁻¹ intensités relatives des pics à 1054, 1306 et 1576cm ⁻¹
	4.2	INCC_013	absence des pics à 700, 1310 et 1575cm ⁻¹ pics additionnels à 230 et 295cm ⁻¹
	4.3	DL_001, DL_003	<i>aucune différence non explicable entre les spectres.</i>
5 / PR178+PR170	-	INCC_012	unique échantillon du groupe
	6.1	DL_014	échantillon différent des autres selon ci-dessous
	6.2	DL_007	intensité relative pic à 1311cm ⁻¹
6 / PR254	6.3	DL_013	pics additionnels à 1144 et 1610cm ⁻¹ intensité relative pic à 1485cm ⁻¹
	6.4	DL_020	bruit de fond très important et reproductible absence des pics 350, 623, 730, 156, 1500cm ⁻¹
	6.5	DL_021	un pic à 1403cm ⁻¹ à la place d'un doublet
	6.6	DL_022	doublet à 1487+1500cm ⁻¹ pics additionnels à 1142 et 1243cm ⁻¹
7 / PR264	7.1	BKA_011	échantillon différent des autres selon ci-dessous
	7.2	BKA_001	bruit de fond important et reproductible intensité relative pic à 1596cm ⁻¹
	7.3	BKA_010	pic additionnel à 1386cm ⁻¹ intensité relative pic à 1587cm ⁻¹
	7.4	BKA_013	intensité relative des pics 1587 et 1596cm ⁻¹
8 / PR254+PR170	8.1	INCC_007	échantillon différent des autres selon ci-dessous
	8.2	INCC_011	pics additionnels à 465, 686, 1652cm ⁻¹ intensité relative du triplet 1287+1307+1320cm ⁻¹
	8.3	INCC_019	intensité relative du triplet 1287+1307+1320cm ⁻¹
9 / PR177	-	BKA_017	unique échantillon du groupe
10 / PR122?	-	INCC_014	unique échantillon du groupe
11 / PR104	11.1	DL_017	échantillon différent de l'autre selon ci-dessous pics additionnels à 296, 395, 415cm ⁻¹
	11.2	DL_006	absence doublet à 1311+1333cm ⁻¹ doublet additionnel à 1390+1409cm ⁻¹

Sur la base des sous-groupes présentés dans le Tableau 23, un pouvoir discriminatoire peut être déterminé pour la comparaison visuelle des spectres Raman obtenus à l'aide d'un laser à 785nm. Le calcul du pouvoir discriminatoire (DP) selon Smalldon & Moffat (Smalldon & Moffat, 1973) basé sur le nombre de paires d'échantillons non différenciés (352 paires, pour un total de 54 échantillons) donne un DP=75.4%, en considérant les sous-groupes de spectres après comparaisons visuelles. Néanmoins, lorsque les spectres présentant une forte fluorescence (groupe 1) ne sont pas pris en considération, seule une paire d'échantillons ne peut être différenciée (DL_001 et DL_003, groupe 4). Or ces échantillons sont originaires de véhicules partageant la même marque, même code couleur, et fabriqués lors d'une même période (Tableau 24).

Tableau 24 : Propriétés de la paire d'échantillons non différenciés par une comparaison visuelle de chaque spectre Raman, à l'exception du groupe 1 présentant une forte fluorescence.

NOM ÉCHANTILLON	MARQUE	MODÈLE	ANNÉE	CODE COULEUR
<i>DL_001</i>	<i>Alfa Romeo</i>	<i>147</i>	<i>2003</i>	<i>130/Alfa Red</i>
<i>DL_003</i>	<i>Alfa Romeo</i>	<i>156</i>	<i>2002</i>	<i>130/Alfa Red</i>

Ce pouvoir discriminatoire n'est plus que de 73% lorsque l'on considère uniquement la caractérisation en pigment ou mélange de pigments par l'interprétation des spectres Raman. Les groupes observés selon leur caractérisation représentent effectivement 386 paires d'échantillons non différenciés entre les 54 peintures automobiles. Cela tend à démontrer que le signal Raman des peintures analysées contient plus d'information que l'unique composition en pigments majoritaires. De plus, seuls les échantillons présentant la combinaison de propriétés : marque, code couleur et période de production, restent non différenciés par comparaison visuelle des spectres, lorsque ceux-ci ne présentent pas une forte fluorescence masquant le signal Raman.

11.1.3 ANALYSE EXPLORATOIRE

L'ensemble des 270 spectres Raman de cette étude est étudié à l'aide d'une analyse en composantes principales (PCA) globale, afin de visualiser la structure des données provenant des couches de couleur des systèmes de peinture analysés. L'acquisition des données suit la procédure complète mise en place auparavant, comprenant également les étapes de calibration et de traitement du signal (interpolation, correction de ligne de base, normalisation), avant d'être soumis aux algorithmes exploratoires.

La Figure 124 résume le modèle PCA en montrant les projections des spectres Raman selon les trois premières composantes principales (représentant 60% de la variance totale de l'échantillonnage). La structure des données peut être mise en évidence selon plusieurs caractéristiques déterminées précédemment. Les spectres Raman sont donc présentés en fonction de la caractérisation des pigments présents dans la composition de la couche de peinture (Figure 124a-c), en fonction de la catégorie chimique de ces mêmes pigments (Figure 124d-f), ou encore en fonction de la marque du véhicule à l'origine de la mise en peinture (Figure 124g-i). Ces différentes représentations mettent en exergue la prépondérance de la catégorie chimique ainsi que du type de pigment dans la structure des données Raman. Aucune structure évidente liée uniquement à la marque du véhicule ne ressort de cette analyse exploratoire (Figure 124g-i). Ce type d'analyse, appliquée sur des données traitées selon les différentes procédures de cette étude, ne permet vraisemblablement pas de lier une marque de véhicule sur la base de l'unique analyse Raman (785nm) de la couche de couleur d'un système de peinture automobile.

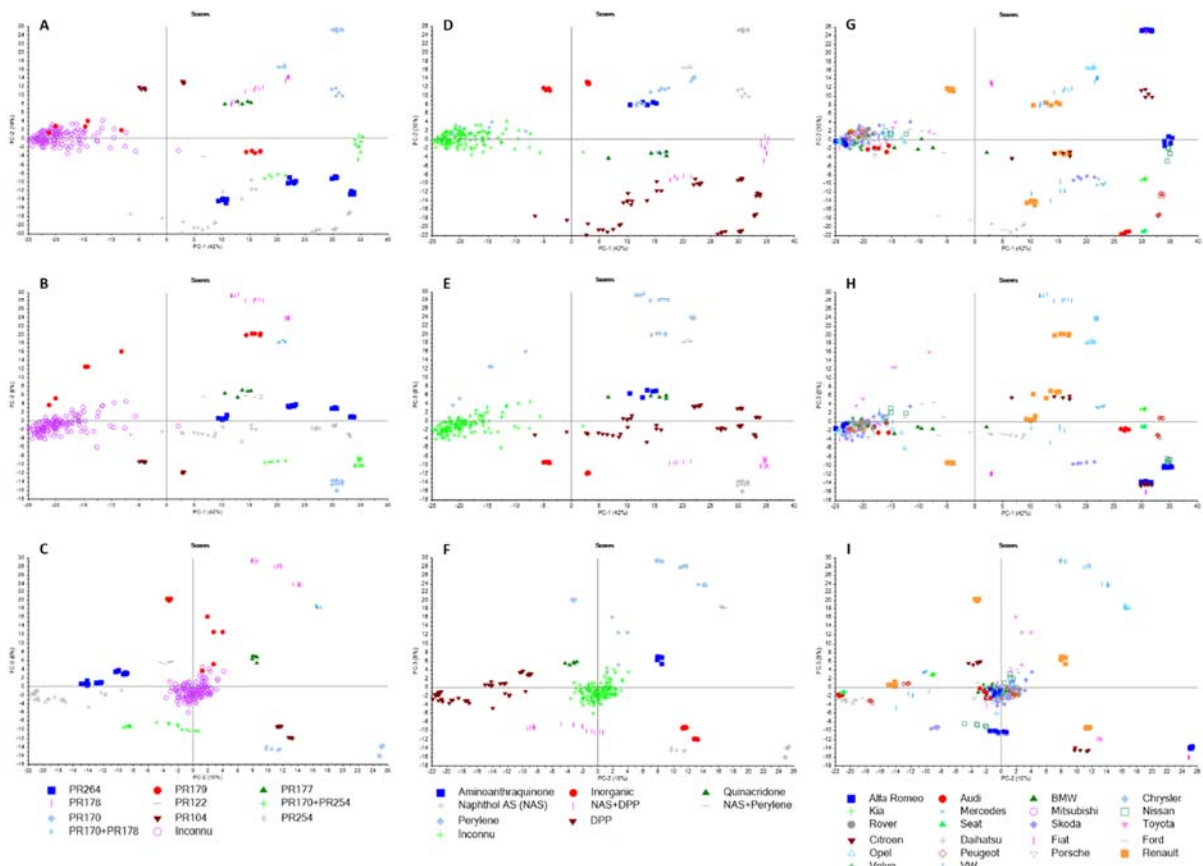


Figure 124 : Projections selon les trois premières composantes principales de tous les spectres Raman (785nm), respectivement en fonction de la caractérisation de la composition en pigment (A à C), de leur catégorie chimique (D à F) et de la marque du véhicule à l'origine du système de peinture (G à I).

Les projections selon les catégories chimiques et les types de pigments entrant dans la composition des peintures automobiles analysées montrent un groupe important de spectres influençant la première composante principale (Figure 125). Les valeurs négatives de cette dernière correspondent très majoritairement aux spectres non caractérisés, décrits dans le groupe 1 des spectres Raman, présentant uniquement un signal de fluorescence.

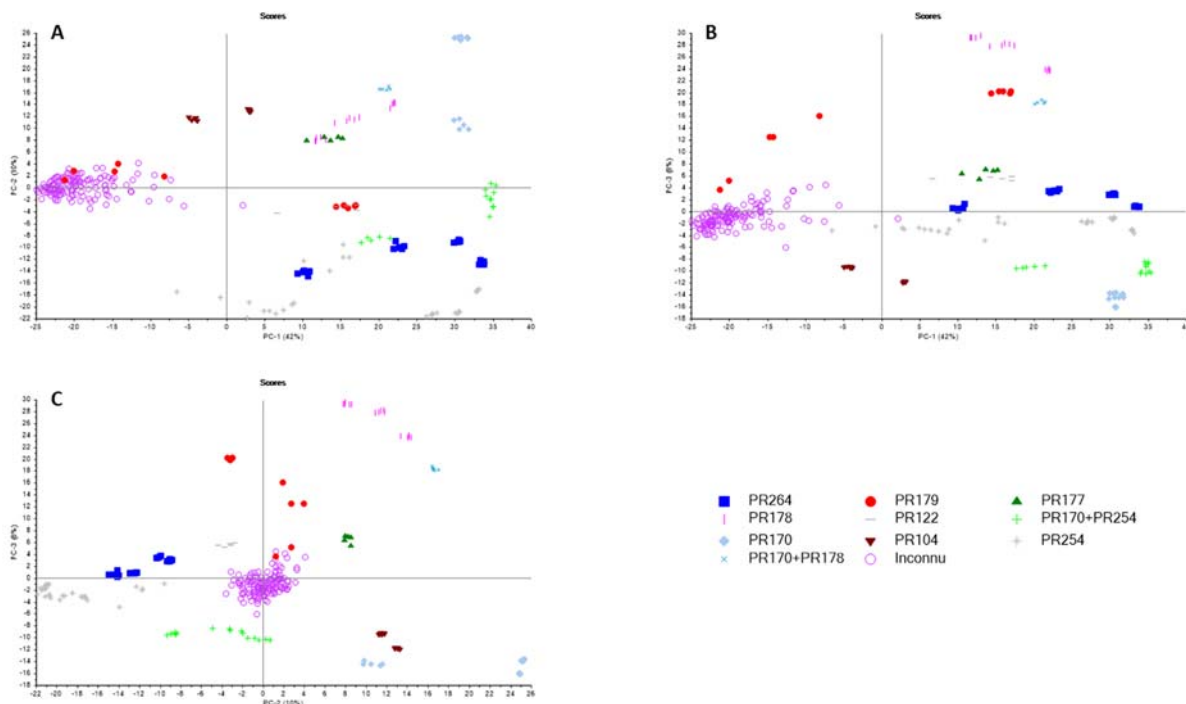


Figure 125 : Projections selon les trois premières composantes principales (A à C) de l'ensemble des spectres Raman (785nm). Les spectres sont représentés à l'aide de couleurs et formes différentes en fonction des pigments caractérisés sur les spectres.

L'étude des poids (loadings) de la première composante principale (PC1, Figure 126a) permet de mettre en évidence l'influence des valeurs négatives par un signal correspondant à un bruit de fond et non à des pics définis, contrairement aux valeurs positives de cette même composante principale. Cela confirme l'importance du groupe de spectres comportant un fort bruit de fond sur la première composante du modèle PCA. La seconde composante principale est majoritairement influencée par le signal des pigments PR254 et PR264 (DPP) d'une part, et d'autre part par le signal correspondant au pigment PR170 (NAS). Finalement, la troisième composante principale est majoritairement liée aux différences entre les pigments de type naphthol (PR170) et les pigments de type pérylène (PR178 et PR179).

Cette analyse en composantes principales permet de mettre en évidence les mêmes groupes que ceux observés par la comparaison visuelle des spectres Raman des échantillons de cette étude. Les 11 groupes relevés par comparaison visuelle sont en effet représentés par les différents pigments et mélanges de pigments sur les scores de la PCA. Seuls les spectres des groupes 1 et 2, représentant respectivement la présence d'un pigment inconnu et du pigment PR179 (pérylène) ne se séparent que très légèrement selon la troisième composante principale. Une superposition entre les spectres comportant le pigment PR177 (aminoanthraquinone) avec ceux présentant le pigment PR178 (pérylène) peut être observée sur la projection des deux premières composantes principales (PC1 et PC2).

Or l'ajout de la PC3 permet d'observer une séparation entre les deux groupes de spectres (Figure 125b-c). Le même constat peut être fait concernant la superposition des spectres comportant respectivement les pigments PR254 (DPP), PR264 (DPP), et le mélange PR170+PR254 (NAS+DPP), qui sont également distinguables par l'ajout de la troisième composante principale. Il en va de même pour la superposition des spectres avec les pigments PR179 (pérylène) et PR122 (quinacridone). Ces observations sont d'ailleurs soutenues par l'étude des poids des composantes principales, comme l'illustre la Figure 126. Finalement, dix des onze groupes observés lors de la comparaison visuelle des spectres Raman (785nm) peuvent être visualisés à l'aide des premières composantes principales de ce modèle.

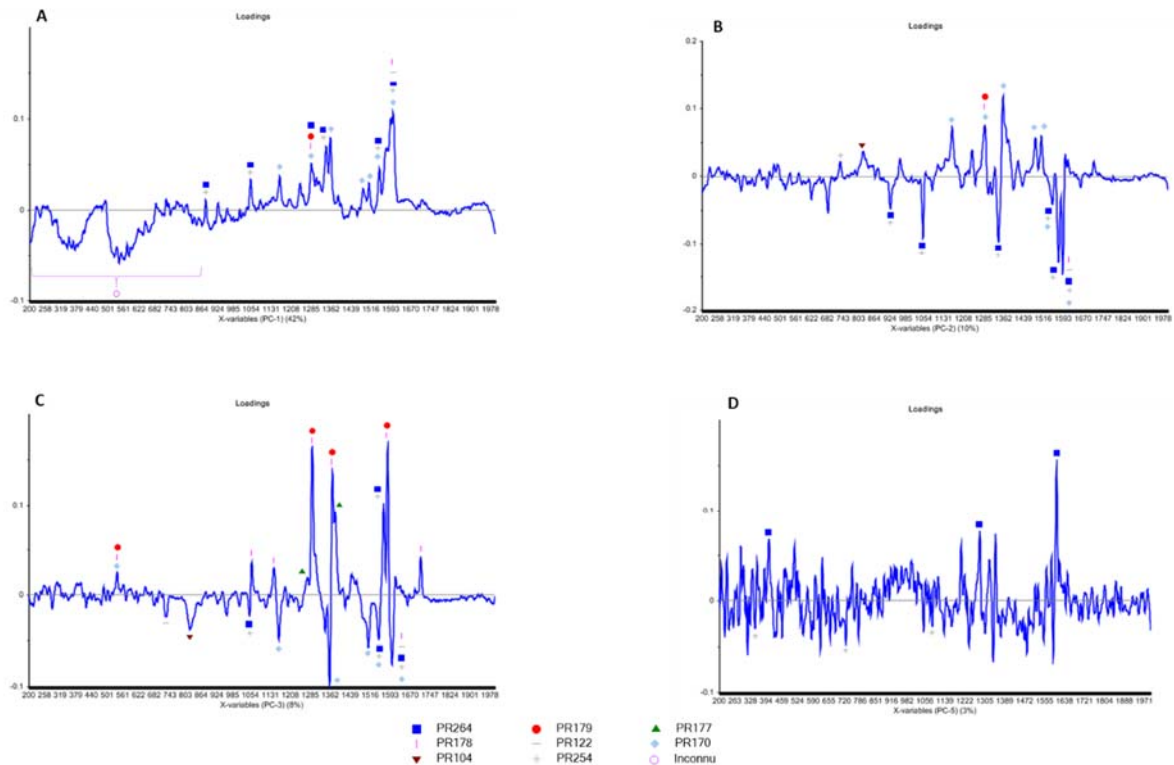


Figure 126 : Poids (loadings) des trois premières composantes principales (A à C, respectivement) ainsi que la cinquième composante (D) du modèle PCA sur les données Raman acquise avec le laser 785nm. Les nombres d'ondes correspondant à des pics caractéristiques des pigments caractérisés sont mis en évidence à l'aide de différentes formes et couleurs.

L'observation des projections du modèle en tenant compte uniquement de l'échantillon duquel sont issus les spectres Raman, permet de définir des groupes de spectres indifférenciés en fonction de la dispersion de leurs scores dans les projections de la PCA (Figure 127). De cette façon, les groupes observés dépendent uniquement du recoupement des dispersions des spectres représentés dans le nouvel espace créé par la PCA. Les échantillons présentant des spectres se recoupant avec d'autres, selon les sept premières composantes principales, sont considérés comme indifférenciés dans cet espace.

En procédant de la sorte, 24 groupes peuvent être distingués par l'observation des scores du modèle (Tableau 25). Par l'analyse de la Figure 127, il est possible de constater que les spectres de 20 échantillons sont distinguables du reste des données s'il on prend en considération l'ensemble des projections présentées. La dispersion des spectres de l'échantillon "DL_013", par exemple, se chevauche avec les spectres de "BKA_001" sur les projections selon les trois premières composantes principales. Or, l'observation selon la cinquième composante principale (PC5) permet de faire une nette différence entre ces deux échantillons (Figure 127d). Cette distinction entre les spectres caractérisés, respectivement, par le pigment PR254 et PR264 (DPP) est confirmée par l'étude des poids de la PC5. La Figure 126d montre que cette composante principale est majoritairement influencée par des pics caractéristiques du pigment PR264 pour ses valeurs positives, et par des pics caractéristiques du pigment PR254 pour ses valeurs négatives.

Les spectres des 34 échantillons restant ne peuvent pas être séparés des autres et forment quatre groupes d'échantillons indifférenciés, mis en évidence dans la première moitié du Tableau 25 et par des traits-tillés sur la Figure 127.

Sur la base de ces groupes, un pouvoir discriminatoire de 75.1% peut être obtenu par l'observation par PCA des spectres Raman (785nm) des couches de couleur des systèmes de peintures de cette étude (356 paires non différenciées, pour un total de 54 échantillons).

Tableau 25 : Propriétés des groupes d'échantillons non différenciés par observation des dispersions des spectres Raman (785nm) dans les projections données par PCA.

GROUPE	ECHANTILLON	MARQUE	ANNÉE	CODE COULEUR	RAMAN 785NM	
1	BKA_002	Volvo	2007	478 Rouge Erable	NA	Groupes d'échantillons indifférenciés
	BKA_003	Ford	2009	8RQ/Sangria Red	NA	
	BKA_004	Chrysler	1995	KRC Radiant Fire	NA	
	BKA_005	Ford	2009	8RQ/Sangria Red	NA	
	BKA_006	Ford	2011	BRREWTA Red Candy	NA	
	BKA_007	Skoda	2001	F3V Sensual Red	NA	
	BKA_008	Fiat	2011	705 Magenta Red	NA	
	BKA_009	Skoda	1997	9880 Rot Solitaire	NA	
	BKA_012	Ford	2007	4SVE Deep Rosso	NA	
	BKA_015	BMW	1994	286 Cordoba Red	NA	
	BKA_018	Ford	1999	XSC2761 Pepper Red	NA	
	BKA_019	Audi	2006	Z3F Granatrot	NA	
	BKA_020	Fiat	1993	121 Rosso Etna	NA	
	BKA_021	Porsche	2014	8L1 Amaranthrot	NA	
	BKA_022	Skoda	1997	9885 HotChilli Red	NA	
	DL_005	Renault	1998	783 Rouge Nacre	NA	
	DL_008	Mitsubishi	1997	R51 Flame Red	NA	
	DL_009	Nissan	1998	AP0 Cinnabar Red	NA	
	DL_010	Rover	1999	1217 Nightfire Red	NA	
	DL_011	Volvo	1999	322 Flame Red	NA	
	DL_015	VW	1999	LB3Y Colorado Red	NA	
	DL_016	Peugeot	1998	EKM Rouge Marquise	NA	
	INCC_003	Alfa Romeo	1998	195A Rosso Proteo	NA	
	INCC_008	VW	1998	LB3Y Colorado Red	NA	
INCC_010	Skoda	1998	9885 HotChilli Red	NA		
INCC_015	Opel	1993	549 Marseillerot	NA		
INCC_018	Opel	1992	567 Toskana Rot	NA		
2	DL_001	Alfa Romeo	2003	130 Alfa Red	PR170	
	DL_003	Alfa Romeo	2002	130 Alfa Red	PR170	
	INCC_013	Fiat	1988	196 Vermelho Imola	PR170	
3	DL_007	Daihatsu	2003	R29 Red	PR254	
	DL_020	Ford	1999	EZ Rio Red	PR254	
4	INCC_007	Alfa Romeo	1990	130 Alfa Red	PR254+PR170	
	INCC_011	Nissan	1997	AR2 Active Red	PR254+PR170	
5	DL_006	Renault	1991	727 Rouge Vif	PR104	
6	DL_017	Fiat	1999	172 Rosso Andalus	PR104	
7	INCC_014	Citroen	1993	EJV Rouge Mandarin	PR122	
8	DL_019	Renault	2002	B76 Rouge de Feu	PR179	
9	INCC_017	Toyota	1993	3E6 Red	PR179	
10	BKA_017	Renault	2000	B76 Rouge de Feu	PR177	
11	INCC_004	VW	1994	9310 Tornado Red	PR178	
12	INCC_005	VW	1989	9321 Rot	PR178	
13	INCC_009	VW	1989	9321 Rot	PR178	
14	INCC_012	Opel	1992	630 Karmin Rot	PR178+PR170	
15	INCC_001	Citroen	2004	KJF Rouge Ardant	PR170	
16	INCC_019	Skoda	1996	8290 Romantic Red	PR254+PR170	
17	DL_013	VW	2001	LP3G Flash Red	PR254	
18	DL_014	Audi	1997	LY3D Tornado Red	PR254	
19	DL_021	Seat	2013	9M9M Rojo Emocion	PR254	
20	DL_022	Peugeot	1990	EKG Rouge Ecarlate	PR254	
21	BKA_001	Renault	1998	713 Rouge Cerise	PR264	
22	BKA_010	Mercedes	2006	3594 Blaze Red	PR264	
23	BKA_011	Peugeot	2012	EPY Rouge Rubi	PR264	
24	BKA_013	Kia	2012	AA1 Infrared 2	PR264	

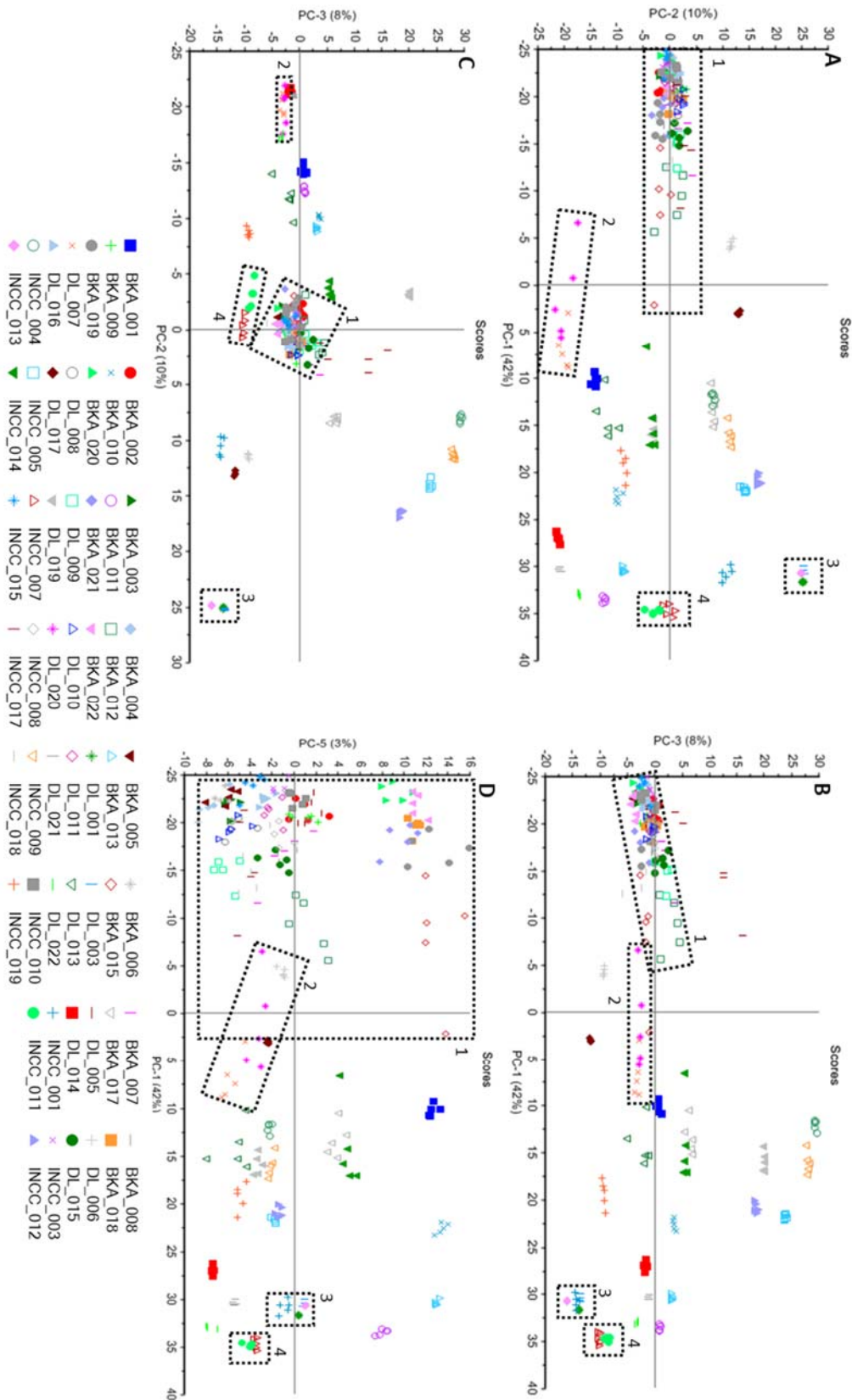


Figure 127 : Projections selon les trois premières composantes principales (A à C). Les scores de la cinquième composante principale (PC5), en fonction de PC1, sont représentés sur la figure D. Chaque spectre est représenté par un point de couleur et forme différente en fonction de l'échantillon duquel il provient. Les 4 groupes de spectres indifférenciés selon l'ensemble des composantes principales du modèle sont mis en évidence à l'aide de rectangles traits-tillés (groupes observés selon les dispersions des spectres).

Finalement, une nouvelle analyse en composantes est réalisée sur l'ensemble des spectres de l'échantillonnage, à l'exception du groupe d'échantillons présentant un signal de fluorescence (27 échantillons, décrit dans le groupe 1 ci-dessus). Ainsi, seuls les spectres présentant un signal informatif (présentant des bandes) sont pris en considération, représentant 50% de l'échantillonnage global. La Figure 128 résume le modèle PCA en montrant les projections des spectres Raman selon les trois premières composantes principales (représentant 64% de la variance totale de ce sous-ensemble). Les spectres Raman sont présentés en fonction de la caractérisation des pigments présents dans la composition de la couche de peinture (Figure 128a-c), et en fonction des échantillons (Figure 128d-f).

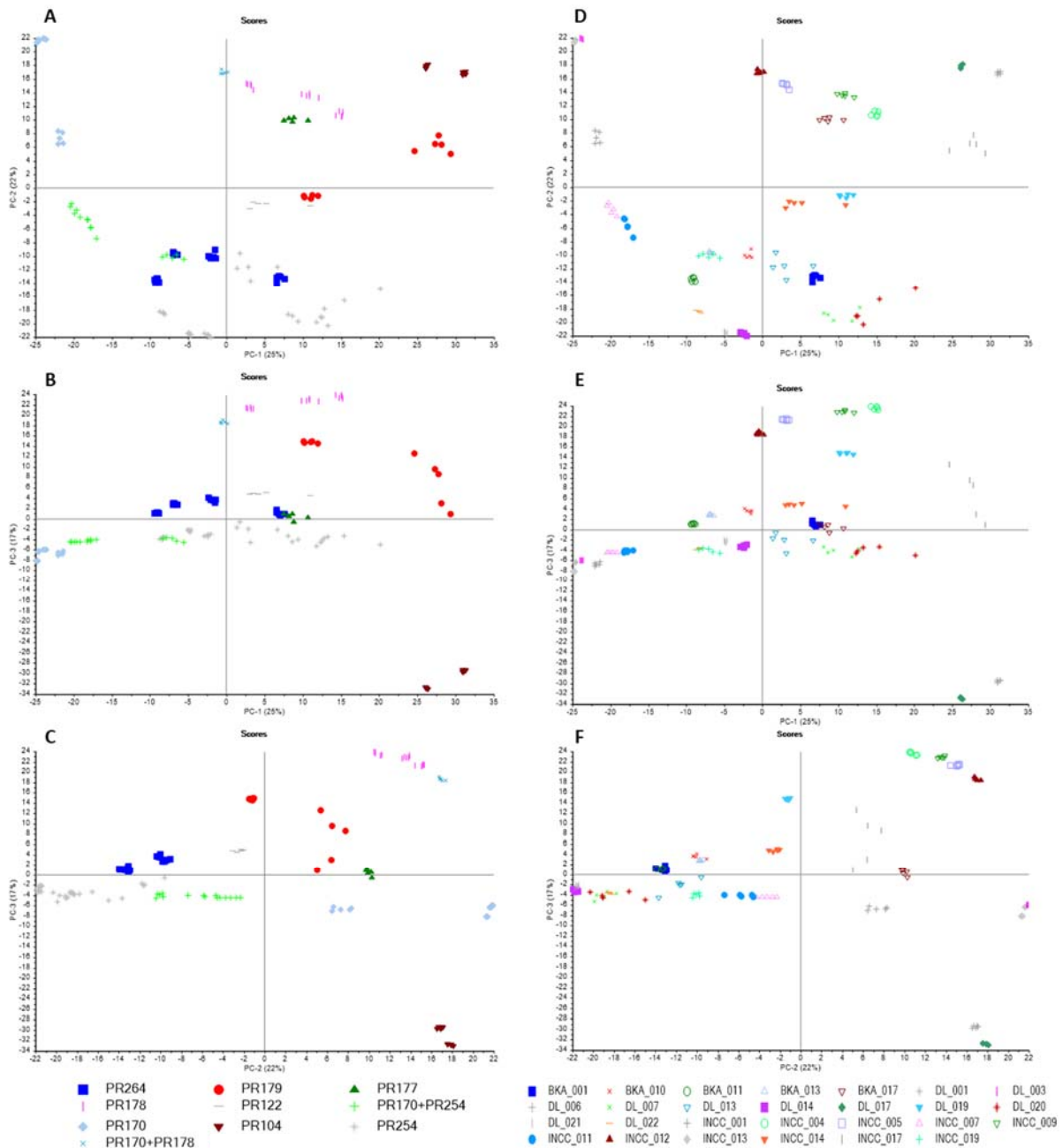


Figure 128 : Projections selon les trois premières composantes principales du sous-ensemble de spectres Raman (785nm) ne présentant pas uniquement un signal de fluorescence, respectivement en fonction de la caractérisation en pigments (A à C) et des échantillons (D à F).

L'étude des poids (loadings) de la première composante principale (PC1, Figure 129a) permet de mettre en évidence l'influence des valeurs négatives par un signal correspondant majoritairement au pigment PR170 (NAS), alors que les valeurs positives sont principalement influencées par le signal du pigment PR104 (inorganique). La seconde composante principale (PC2, Figure 129b) est majoritairement influencée par le signal des pigments PR254 et PR264 (DPP) d'une part, et d'autre part par le signal correspondant au pigment PR170 (NAS). Finalement, la troisième composante principale (PC3, Figure 129c) est majoritairement liée aux différences entre le pigment inorganique (PR104) et les pigments de type pérylène (PR178 et PR179).

Cette analyse en composantes principales permet de mettre en évidence les mêmes groupes que ceux observés par la comparaison visuelle des spectres Raman des échantillons de cette étude, en omettant le groupe de spectres non informatifs (présentant uniquement un signal de fluorescence). Les 10 groupes relevés par comparaison visuelle sont en effet représentés par les différents pigments et mélanges de pigments sur les scores de la PCA (selon l'ensemble des sept composantes principales). A titre d'exemple, une superposition entre les spectres comportant le pigment PR122 (quinacridone) avec ceux présentant le pigment PR179 (pérylène) peut être observée sur la projection des deux premières composantes principales (PC1 et PC2). Or l'ajout de la PC3 permet d'observer une séparation entre les deux groupes de spectres (Figure 128b-c). Ces observations sont d'ailleurs soutenues par l'étude des poids des composantes principales, comme l'illustre la Figure 129.

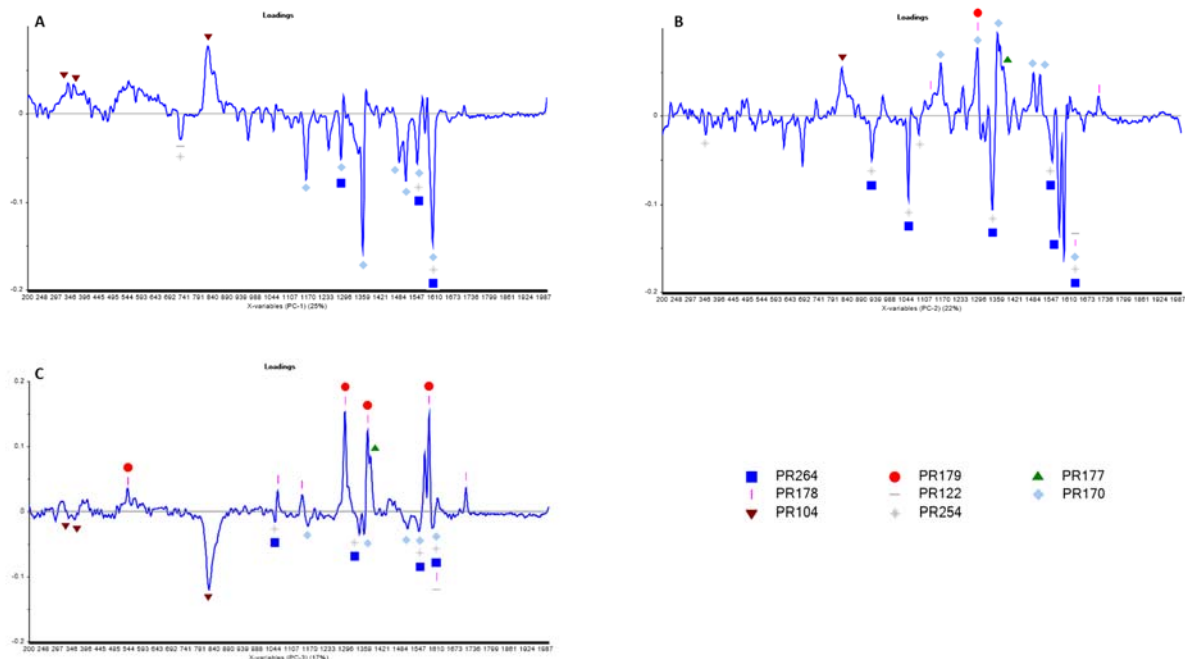


Figure 129 : Poids (loadings) des trois premières composantes principales (A à C, respectivement) du modèle PCA sur les données Raman acquise avec le laser 785nm, à l'exception des spectres non informatifs. Les nombres d'ondes correspondant à des pics caractéristiques des pigments caractérisés sont mis en évidence à l'aide de différentes formes et couleurs.

L'observation des projections du modèle en tenant compte uniquement de l'échantillon duquel sont issus les spectres Raman, permet de définir des groupes de spectres indifférenciés en fonction de la dispersion de leurs scores dans les projections de la PCA (Figure 130). De cette façon, les groupes observés dépendent uniquement du recouplement des dispersions des spectres représentés dans le nouvel espace créé par la PCA.

Les échantillons présentant des spectres se recoupant avec d'autres, selon les sept premières composantes principales, sont considérés comme indifférenciés dans cet espace. En procédant de la sorte, 25 groupes peuvent être distingués par l'observation des scores du modèle. Par l'analyse des projections selon les sept premières composantes, il est possible de constater que les spectres de 23 échantillons sont distinguables du reste des données. La dispersion des spectres de l'échantillon "INCC_014", par exemple, se chevauche avec les spectres de "DL_019" sur les projections selon les deux premières composantes principales (Figure 130a). Or, l'observation selon la troisième composante principale (PC3) permet de faire une nette différence entre ces deux échantillons (Figure 130b-c). Cette distinction entre les spectres caractérisés, respectivement, par les pigments PR122 (quinacridone) et PR179 (pérylène) est confirmée par l'étude des poids de la PC3 (Figure 129c).

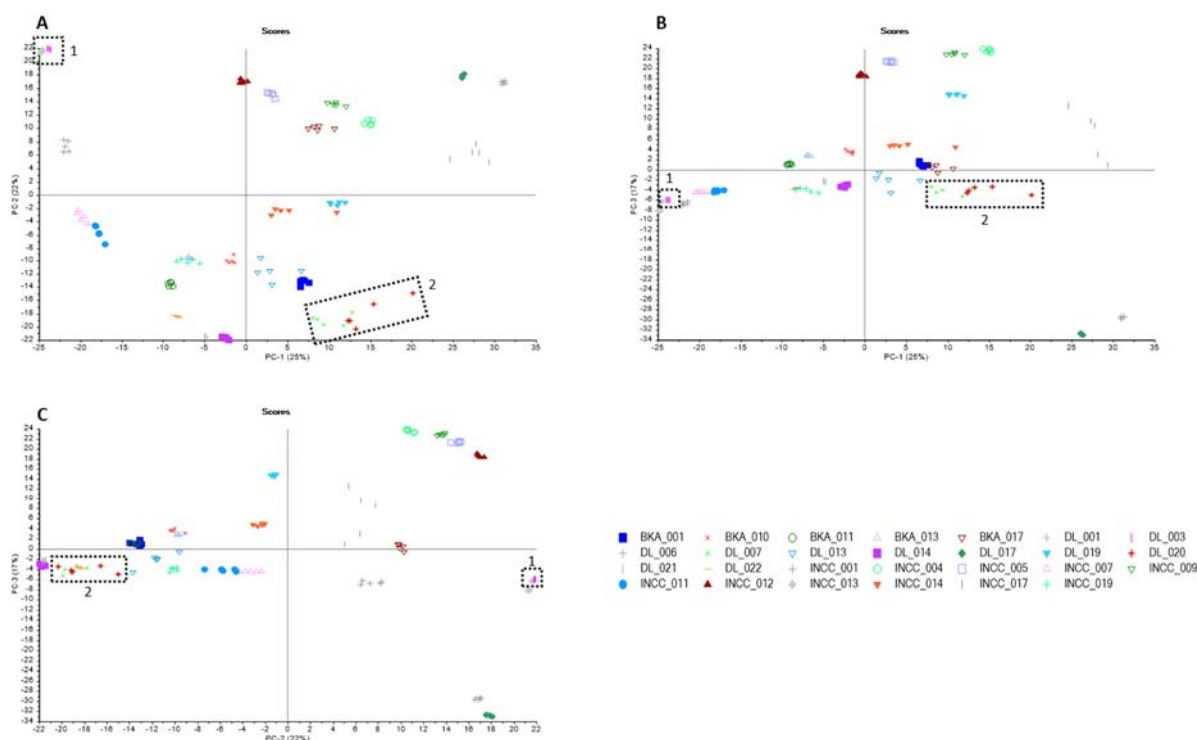


Figure 130 : Projections selon les trois premières composantes principales (A à C). Chaque spectre est représenté par un point de couleur et forme différente en fonction de l'échantillon duquel il provient. Les 2 groupes de spectres indifférenciés selon l'ensemble des composantes principales du modèle sont mis en évidence à l'aide de rectangles traits-tillés (groupes observés selon les dispersions des spectres).

Les spectres des 4 échantillons restant ne peuvent pas être séparés des autres et forment 2 groupes d'échantillons indifférenciés, mis en évidence par des traits-tillés sur la Figure 130 et dont les propriétés figurent dans le Tableau 26.

Tableau 26 : Propriétés des groupes d'échantillons non différenciés par observation des dispersions des spectres Raman dans les projections données par PCA.

GRUPE	NOM ÉCHANTILLON	MARQUE	MODÈLE	ANNÉE	CODE COULEUR	PIGMENT
1	DL_001	Alfa Romeo	147	2003	130/Alfa Red	PR170 (NAS)
1	DL_003	Alfa Romeo	156	2002	130/Alfa Red	PR170 (NAS)
2	DL_007	Daihatsu	Move	2003	R29/Red	PR254 (DPP)
2	DL_020	Ford	Cougar	1999	EZ/Rio Red	PR254 (DPP)

Le couple d'échantillons du groupe 1 (Tableau 26) correspond à la paire d'échantillons non différenciés par comparaison visuelle des spectres Raman (785nm). De plus, ils sont originaires de véhicules de même marque, possédant le même code couleur et produits durant une même période (2002-2003). La seconde paire d'échantillons indifférenciés ne partage pas les mêmes propriétés d'origine (marque, code couleur et année de production), et les informations à disposition ne permettent pas d'inférer un lien entre les productions des marques Daihatsu et Ford. Ces échantillons présentent néanmoins le même pigment (PR254, DPP) et ne peuvent être différenciés que sur la base de différences d'intensités relatives reproductibles (au sein des répliques d'un même échantillon), comme illustré sur la Figure 131.

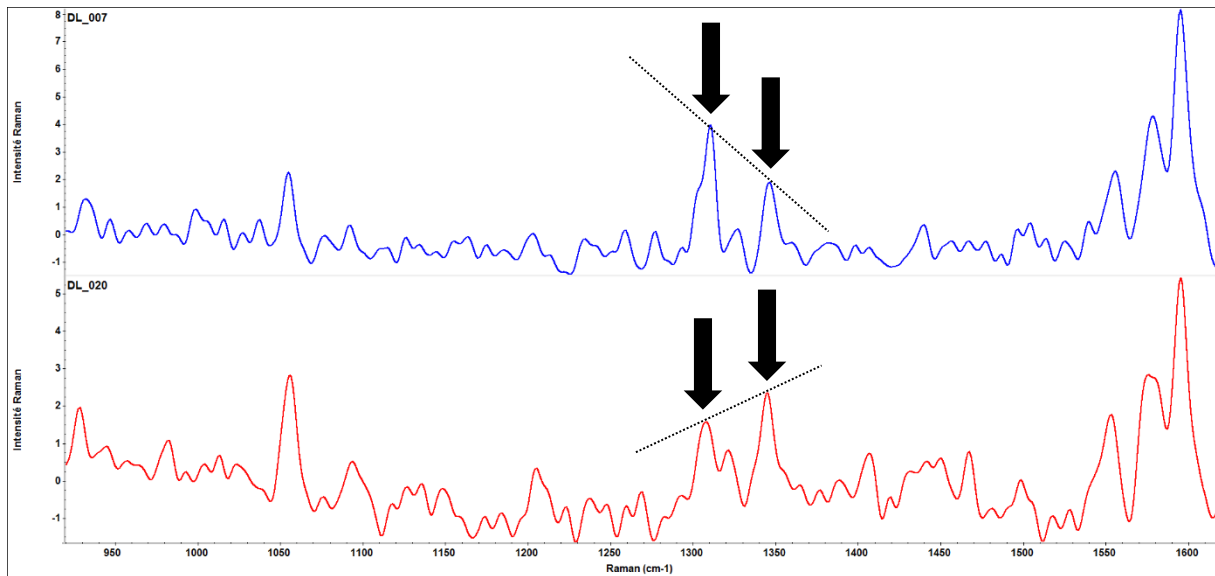


Figure 131 : Comparaison de spectres représentatifs, respectivement, des échantillons DL_007 (en haut de la figure) et DL_020 (en bas). Des flèches et traits-tillés indiquent les différences d'intensités relatives reproductibles entre les spectres Raman (785nm) des deux échantillons.

Sur la base de ces groupes, un pouvoir discriminatoire de 99.43% peut être obtenu selon l'observation par PCA des spectres Raman (785nm) des couches de couleur des systèmes de peintures de ce sous-ensemble d'échantillons (2 paires non différenciées, pour un total de 27 échantillons). La prise en compte uniquement des spectres considérés comme informatifs (présentant des bandes) permet ainsi de mieux cerner la structure des données en évitant la prépondérance des données bruitées.

11.1.4 HCA

Une analyse par clustering hiérarchique (HCA) est effectuée subséquentement sur les scores produits par la PCA effectuée sur le sous-ensemble d'échantillons présentant des spectres informatifs. La représentation sous forme d'un dendrogramme des résultats de l'HCA permet en effet de visualiser les distances entre les répliques, ainsi que les distances entre échantillons, sur la même figure (Figure 132). Un seuil de distance (placé de façon subjective à des fins d'illustration) entre échantillons est indiqué par une ligne traits-tillés afin d'illustrer les différences d'intra et d'inter-variabilités.

L'intra-variabilité est limitée, la distance entre répliques étant proche de zéro, à l'exception des échantillons BKA_017, DL_007, DL_013, DL_020, INCC_014, INCC_017 et INCC_019, qui présentent une variabilité plus importante. Ces échantillons présentent en effet des distances plus importantes que le seuil au sein de leurs répliques, ce qui est confirmé par l'observation de la dispersion des spectres dans les projections de la PCA (Figure 130). Une distance relative de 0.81 (distance euclidienne carrée) peut être mesurée sur le dendrogramme (Figure 132) en considérant la distance maximale intra-échantillon pour l'ensemble de l'échantillonnage.

L'inter-variabilité est plus importante entre les échantillons, à l'exception des groupes d'échantillons suivant :

- DL_001+DL_003+INCC_013
- DL_007+DL_020
- DL_021+DL_022
- INCC_007+INCC_011

Ceux-ci présentent des inter-variabilités bien plus faibles. En effet, ces échantillons présentent entre eux des distances moins importantes que le seuil indiqué sur la Figure 132, placé à une distance relative de 0.11 (distance euclidienne carrée). Ceci rejoint en partie les conclusions effectuées lors de l'étude visuelle des dispersions des spectres au sein de l'espace des projections de la PCA, où les couples d'échantillons DL_001+DL_003 et DL_007+DL_020 n'ont pu être différenciés.

Le dendrogramme (Figure 132) permet finalement de confirmer ce qui a été observé sur l'analyse en composantes principales, à savoir que les séparations entre échantillons suivent majoritairement la logique des classes chimiques correspondant aux pigments caractérisés dans les peintures considérées. Les pigments inorganiques sont par exemple séparés des autres classes de pigments. De plus faibles distances séparent ensuite les échantillons en fonction des pigments présents : les échantillons présentant le pigment PR264 sont par exemple séparés des échantillons caractérisés par le pigment PR254, dans la classe des pigments dicétopyrrolopyrrole (DPP).

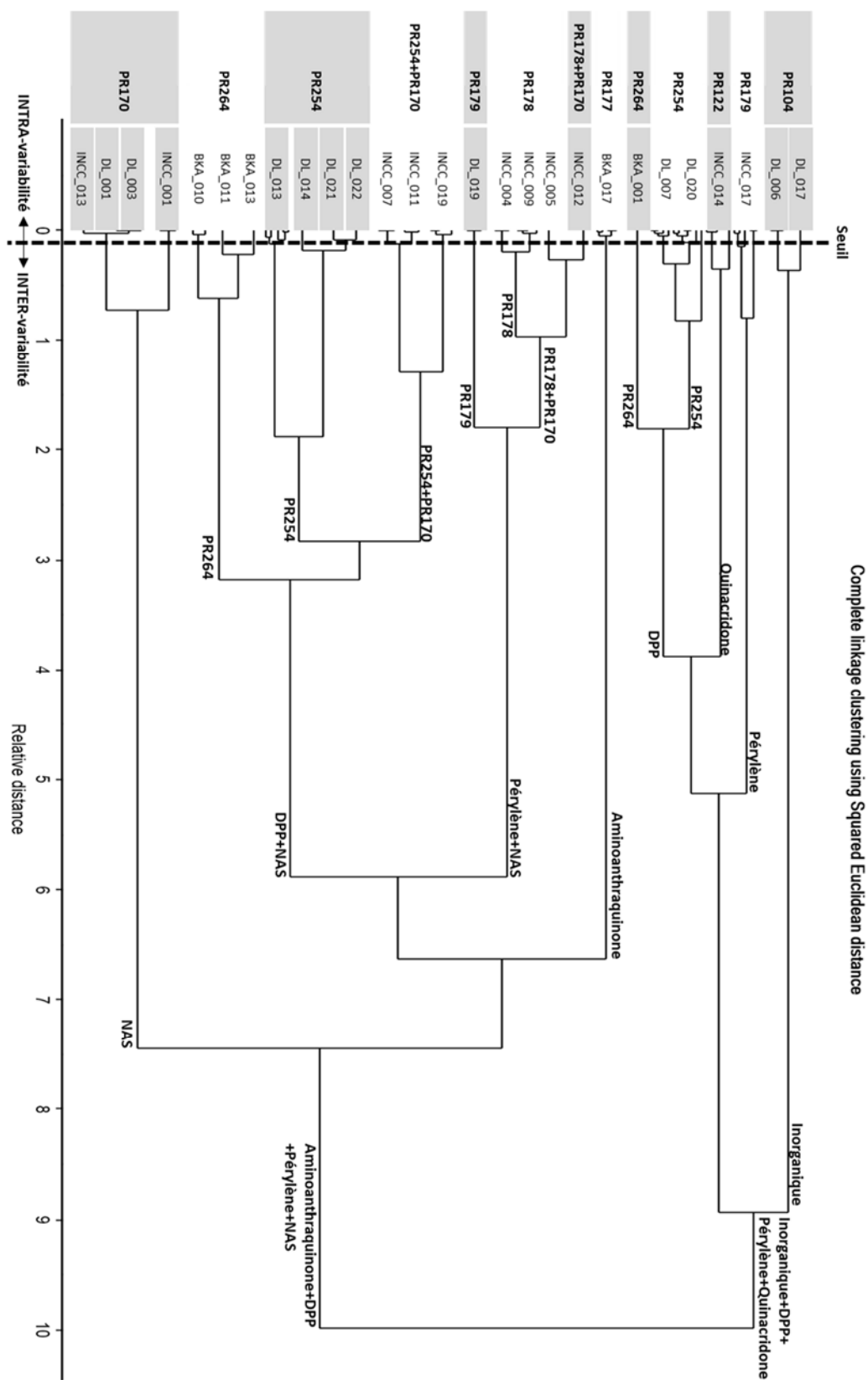


Figure 132 : Dendrogramme de l'HCA sur les scores de la PCA effectuée sur les 27 échantillons de ce sous-ensemble utilisant la méthode du voisin le plus éloigné (complete linkage) avec la distance euclidienne carrée comme mesure de distance. Les échantillons sont mis évidence en fonction des combinaisons des caractérisations en pigments. Les classes chimiques correspondantes sont notées sur chaque embranchement du dendrogramme.

11.2 DONNÉES RAMAN AVEC LASER 488NM

Les acquisitions effectuées à l'aide du laser 785nm ont mis en évidence un groupe majoritaire d'échantillons, pour lesquels un signal typique de fluorescence sur leurs spectres empêchait la caractérisation en pigments des peintures considérées. Bien que le laser dans les proches infrarouges (785nm) permette de limiter les effets de fluorescence et qu'il semblait le plus approprié dans les tests préliminaires de cette recherche, il ne permet pas de caractériser le groupe de peintures le plus important de l'échantillonnage de véhicules automobiles à notre disposition. En conséquence, il a été décidé d'effectuer une nouvelle série d'acquisitions sur l'ensemble des peintures, en choisissant la longueur d'onde la plus appropriée à ce grand groupe d'échantillons parmi les lasers à disposition (488nm, 514nm, 633nm et 785nm). Ces tests ont permis de sélectionner le laser 488nm afin d'acquérir une nouvelle fois les couches de couleur des systèmes de peintures de cette étude.

L'ensemble de la procédure définie auparavant reste valable, de la préparation de l'échantillon aux prétraitements du signal, en passant par la procédure d'acquisition et la calibration des axes énergétique et d'intensité. Seul le standard de fluorescence change, afin de calibrer l'intensité Raman des spectres. En effet, il ne s'agit plus du standard NIST SRM2241, mais son équivalent pour les longueurs d'onde 488nm et 514nm, à savoir le standard NIST SRM2243 (ASTM E13 Committee, 2013; Choquette et al., 2007).

Les spectres Raman (488nm) récoltés sur les couches de couleurs des peintures sont d'abord étudiés visuellement. Sur la base de l'étude et la comparaison visuelle de ces spectres, il est possible de constituer 15 groupes distincts présentant des motifs généraux similaires.

Les résultats de la comparaison visuelle des spectres acquis à 488nm de l'ensemble des peintures automobiles de couleur rouge, sont résumés dans le Tableau 27. Chaque groupe de spectres est ensuite analysé séparément afin de caractériser les pigments détectés par la spectroscopie Raman au sein des peintures. Cette caractérisation est effectuée comme précédemment, par comparaison avec un ouvrage de référence décrivant les bandes caractéristiques de groupes chimiques (Socrates, 2004), une base de données Raman de pigments de l'Institut Royal du Patrimoine Artistique (IRPA) de Belgique (Fremout & Saverwyns, 2012), des bases de données européennes de pigments présentes dans EUCAP (Raman Dyes and Pigments BKA 2012.01, Raman Dyes and Pigments EPG 2014.01, Raman Pigments IRCGN, Raman Organic Pigments Kunsthochschule Bern 2013), une base de données du laboratoire de l'ESC (488nm), ainsi que la littérature spécialisée dans l'identification de pigments par spectroscopie Raman (Palenik et al., 2011; Scherrer et al., 2009). La base de données de l'ESC sera utilisée en premier lieu, ayant été construite sur le même instrument et avec le même laser (488nm). Il faut en effet traiter les sources d'information avec précaution lorsqu'elles n'ont pas été acquises avec la même longueur d'onde laser.

Tableau 27 : Groupes observés par comparaison des spectres Raman (488nm) des peintures de cette étude :

ECHANTILLON \GROUPE	1 ?	2 PR 179	3 PR 178	4 PR 170	5 PR178 +170	6 PR 254	7 PR 264	8 PR254 +170	9 PR 177	10 PR 122	11 PR104 +177	12 PR179 +122	13 PR254 +122	14 PR254 +PY3	15 PR254 +PY83
BKA_001	X														
BKA_002		X													
BKA_003		X													
BKA_004		X													
BKA_005		X													
BKA_006		X													
BKA_007		X													
BKA_008	X														
BKA_009		X													
BKA_010							X								
BKA_011							X								
BKA_012		X													
BKA_013							X								
BKA_015												X			
BKA_017								X							
BKA_018		X													
BKA_019		X													
BKA_020		X													
BKA_021		X													
BKA_022		X													
DL_001				X											
DL_003				X											
DL_005		X													
DL_006											X				
DL_007													X		
DL_008		X													
DL_009		X													
DL_010		X													
DL_011		X													
DL_013														X	
DL_014						X									
DL_015		X													
DL_016		X													
DL_017											X				
DL_019		X													
DL_020													X		
DL_021						X									
DL_022															X
INCC_001				X											
INCC_003		X													
INCC_004			X												
INCC_005			X												
INCC_007				X											
INCC_008		X													
INCC_009			X												
INCC_010		X													
INCC_011								X							
INCC_012					X										
INCC_013				X											
INCC_014										X					
INCC_015		X													
INCC_017		X													
INCC_018	X														
INCC_019								X							
Total	3	26	3	5	1	2	3	2	1	1	2	1	2	1	1

Neuf groupes principaux se distinguent au sein des échantillons considérés, en fonction des catégories chimiques des pigments composant la peinture analysée (Figure 133a). Le plus grand groupe (57%) présente des spectres Raman possédant un signal caractérisé par des pigments de la classe chimique des pérylènes. Parmi ceux-ci, une large majorité (84%, 26/31 échantillons) est caractérisée par le pigment PR179 (Figure 133b). Suivent ensuite les peintures ayant un pigment de type dicétopyrrolopyrrole (DPP) et ses mélanges (20%), naphthol AS (NAS) et ses mélanges (15%), quinacridone et ses mélanges (Q, 7%), aminoanthraquinone (A, 6%), inorganique (4%), arylide (AR, 2%) et diarylide (DAR, 2%) et leurs mélanges. La présence d'autres pigments ou composés n'a pas été confirmée par la caractérisation effectuée à l'aide de la littérature et des bases de données à disposition. Finalement, seuls trois échantillons n'ont permis aucune caractérisation sur la base de leurs spectres Raman à l'aide du laser à 488nm, à cause d'un signal de fluorescence trop important et masquant un éventuel signal Raman.

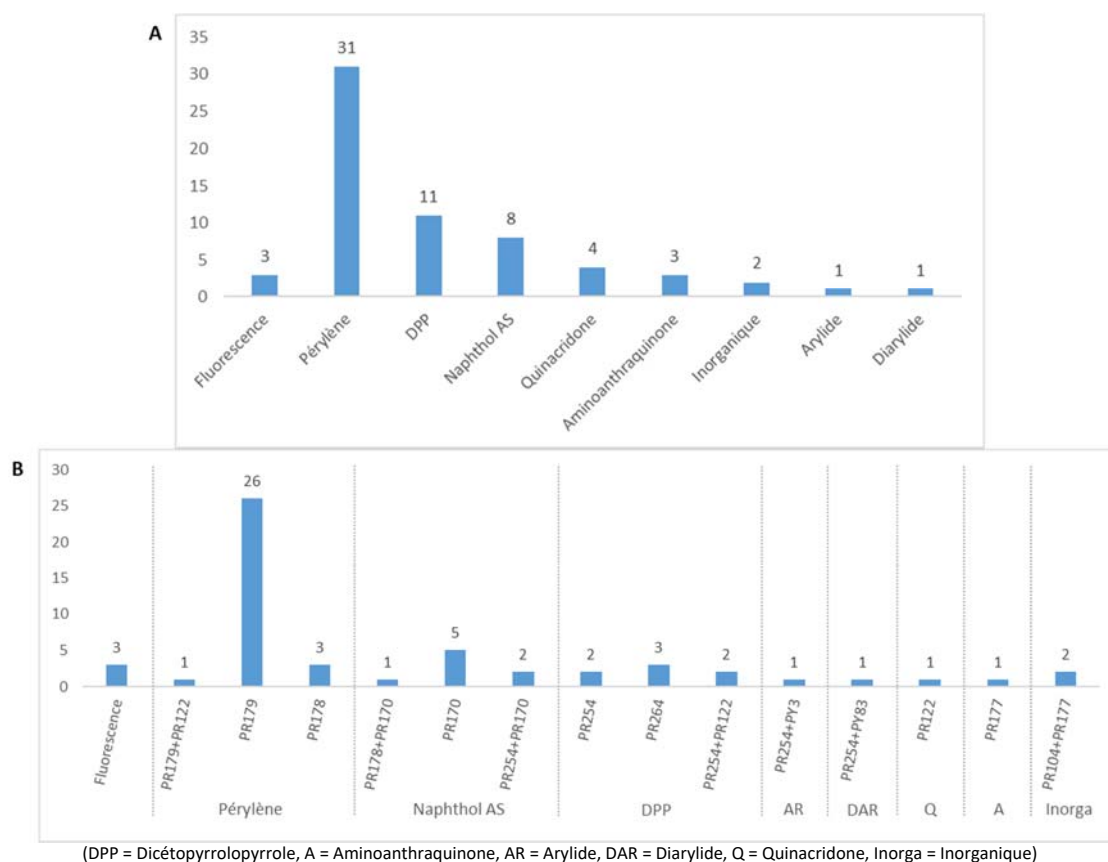


Figure 133 : Répartition des caractérisations Raman (488nm) au sein de l'échantillonnage de peinture des 54 véhicules. Les répartitions sont indiquées en fonction uniquement des classes chimiques (A) et en fonction des pigments et mélanges de pigments présents (B).

11.2.1 GROUPES DE SPECTRES

11.2.1.1 Groupe 1 - 488nm

Seuls trois échantillons restent non caractérisés après interprétation des données acquises avec le laser 488nm. Les spectres de ces échantillons ne présentent aucun pic ou élément discernable permettant la caractérisation de pigments ou groupes chimiques. Seul un signal possédant un motif de fluorescence peut être observé (Figure 134). Les spectres de ce groupe restent donc non caractérisés.

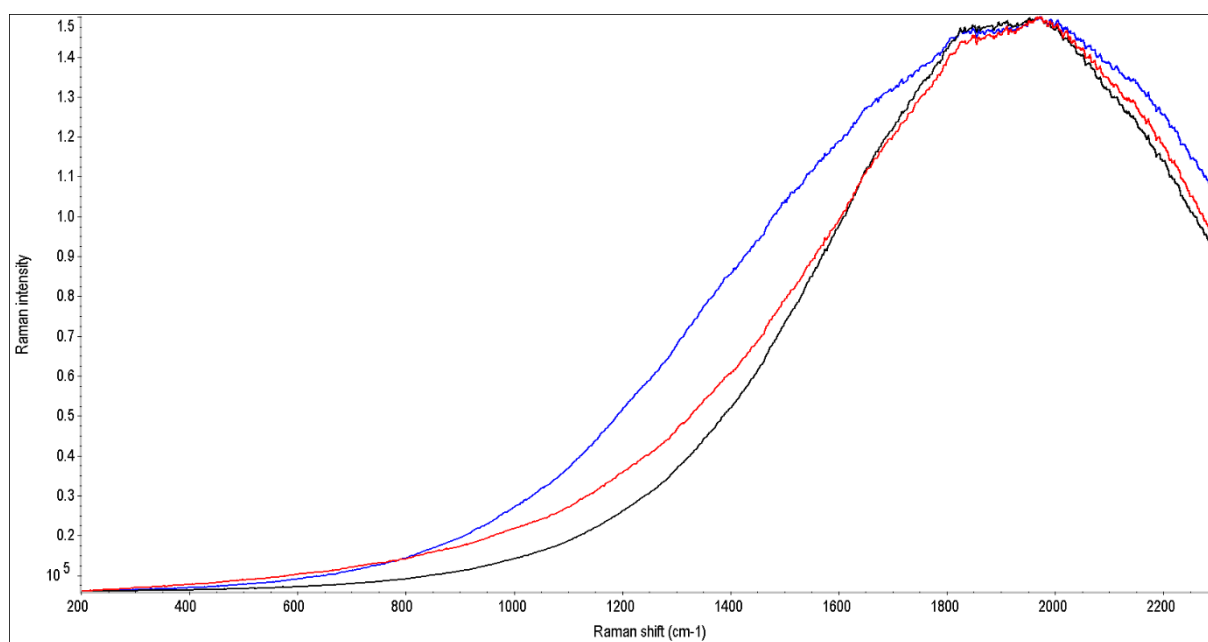


Figure 134 : Spectres bruts représentatifs des échantillons formant le "Groupe 1", définis précédemment par comparaison visuelle. Spectres Raman acquis à l'aide d'un laser à 488nm.

11.2.1.2 Groupe 2 – 488nm

Ce groupe est constitué d'une majorité des échantillons (26) partageant de l'information chimique donnée par la spectroscopie Raman (488nm). Ils représentent environ 48% de l'échantillonnage global de cette étude. La caractérisation met en évidence un pigment PR179 possédant une structure polycyclique de type pérylène, illustrée sur la Figure 105.

Les pics caractéristiques de ce pigment ainsi qu'une comparaison entre un standard de ce dernier avec un spectre représentatif du groupe d'échantillons sont présentés sur la Figure 106. Le pic présent à 1305cm^{-1} représente les amines composant la structure de la molécule du pigment PR179, non présents sur le noyau pérylène (Figure 105). De même, le pic à 1693cm^{-1} représente les groupes cétones de la structure du pigment.

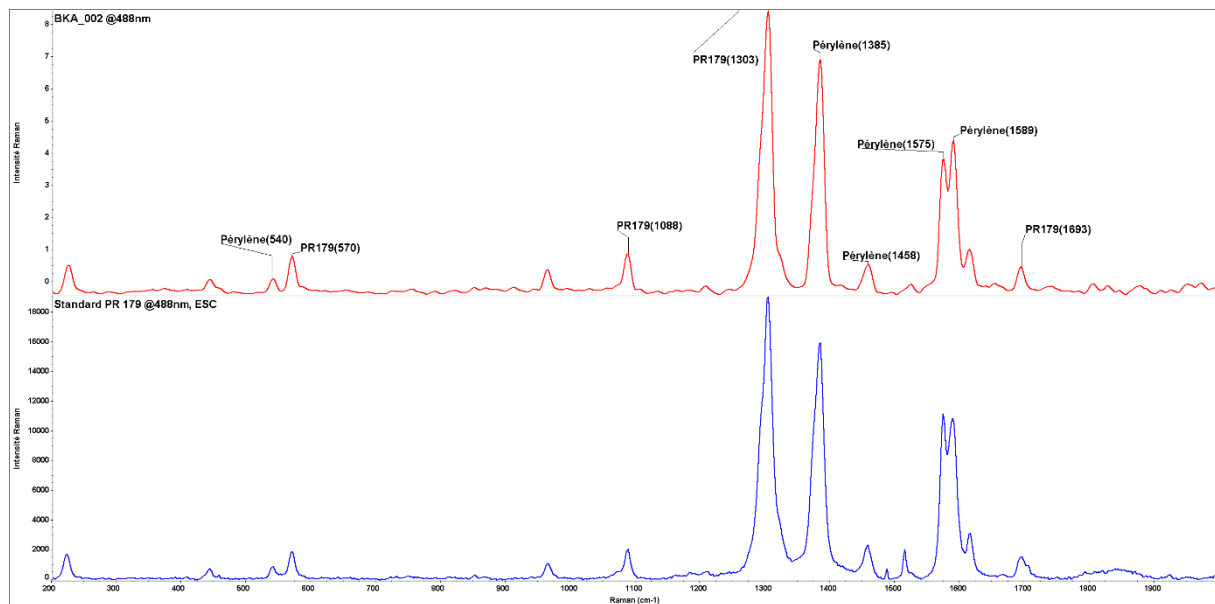


Figure 135 : Comparaison d'un spectre Raman (488nm) représentatif de l'échantillon BKA_002 (en haut) avec le pigment PR179 (en bas), standard analysé avec le même spectromètre Raman de l'ESC (488nm). Les pics caractérisés sont annotés sur le spectre de l'échantillon BKA_002. Les pics caractéristiques de la catégorie chimique "pérylène" sont différenciés des pics spécifiques du pigment PR179.

Ces échantillons représentent pour la quasi-totalité, les peintures non caractérisées lors des analyses à l'aide du laser 785nm. Ce grand groupe de peintures fait donc partie des échantillons présentant le pigment PR179 dans la composition de leur couche de couleur.

11.2.1.3 Groupe 3 – 488nm

Ce groupe est constitué de trois échantillons partageant de l'information chimique donnée par la spectroscopie Raman (488nm). Ils représentent environ 6% de l'échantillonnage global de cette étude. La caractérisation met en évidence un pigment PR178 possédant une structure polycyclique de type pérylène, illustrée sur la Figure 107.

Les pics caractéristiques de ce pigment ainsi qu'une comparaison entre un standard de ce dernier avec un spectre représentatif du groupe d'échantillons sont présentés sur la Figure 136.

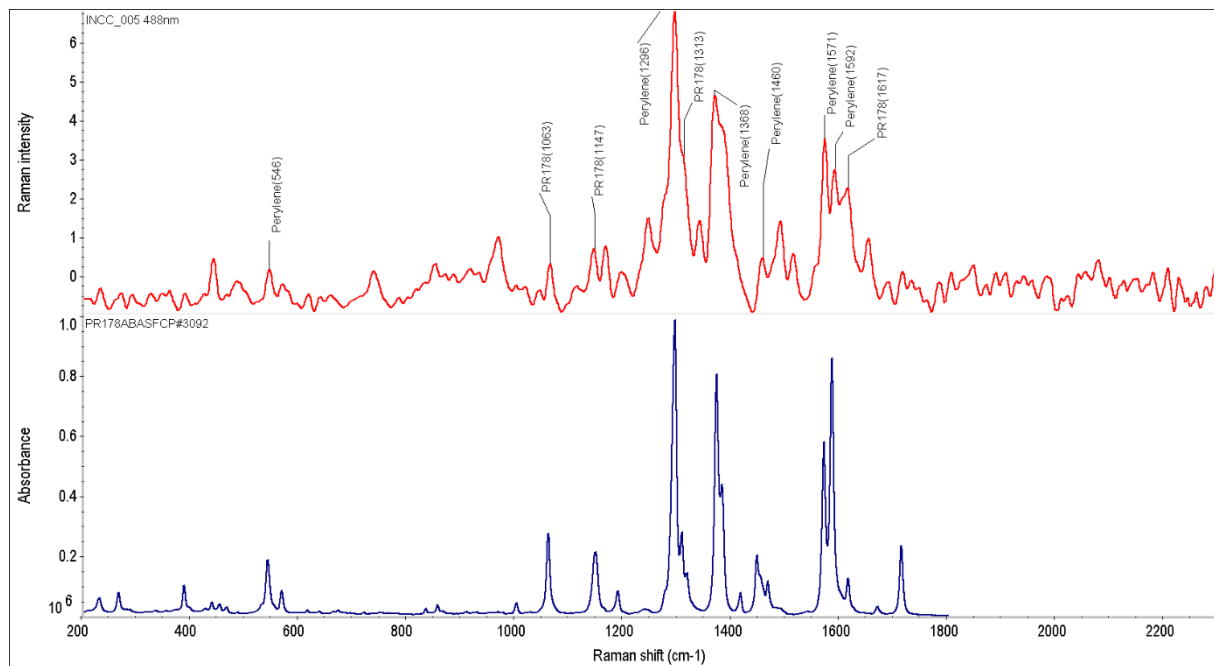


Figure 136 : Comparaison d'un spectre Raman (488nm) représentatif de l'échantillon INCC_005 (en haut) avec le pigment PR178 (en bas), tiré de la base de données Raman de pigments de l'IRPA. Les pics caractérisés sont annotés sur le spectre de l'échantillon INCC_005. Les pics caractéristiques de la catégorie chimique "pérylène" sont différenciés des pics spécifiques du pigment PR178.

Ce groupe d'échantillons confirme la caractérisation en pigment effectuée avec les données analysées à l'aide du laser 785nm.

11.2.1.4 Groupe 4 – 488nm

Ce groupe est constitué de cinq échantillons partageant de l'information chimique donnée par la spectroscopie Raman (488nm). Ils représentent environ 9% de l'échantillonnage global de cette étude. La caractérisation met en évidence un pigment PR170 possédant une structure monoazo de type naphthol AS, illustrée sur la Figure 109.

Les pics caractéristiques de ce pigment ainsi qu'une comparaison entre un standard de ce dernier avec un spectre représentatif du groupe d'échantillons sont présentés sur la Figure 137.

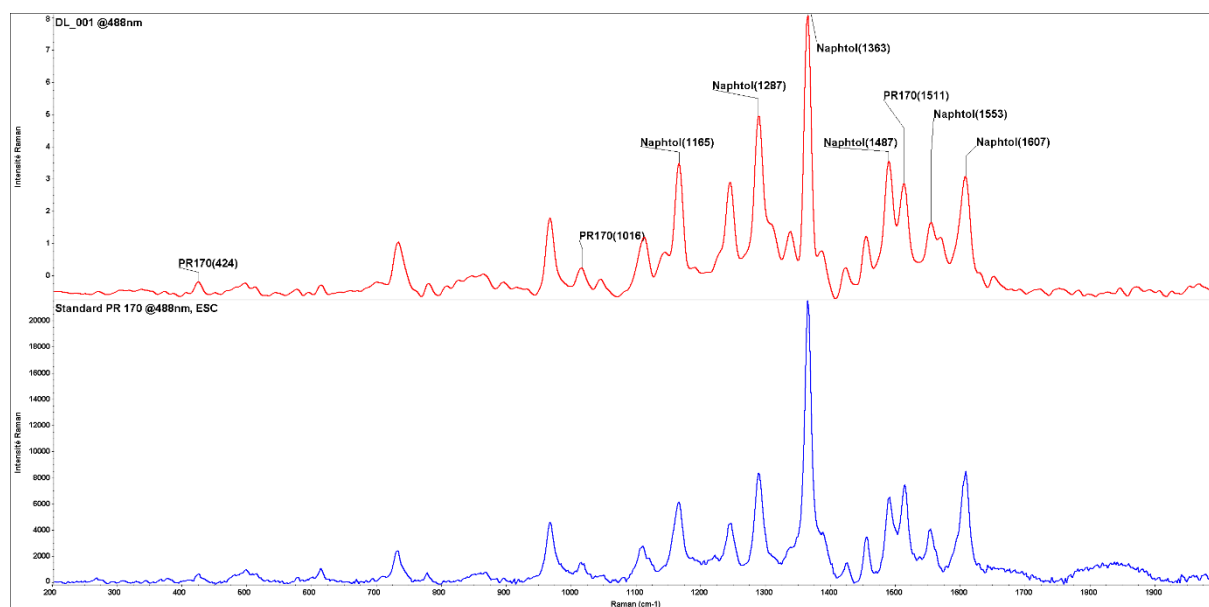


Figure 137 : Comparaison d'un spectre Raman (488nm) représentatif de l'échantillon DL_001 (en haut) avec le pigment PR170 (en bas), analysé avec le même spectromètre Raman de l'ESC. Les pics caractérisés sont annotés sur le spectre de l'échantillon DL_001. Les pics caractéristiques de la catégorie chimique "naphthol AS" sont différenciés des pics spécifiques du pigment PR170.

Ce groupe d'échantillons confirme la caractérisation en pigment effectuée avec les données analysées à l'aide du laser 785nm. Seul l'échantillon INCC_007 ne faisait pas partie du même groupe lors des analyses avec le laser 785nm, caractérisé alors par le mélange de pigments PR254+PR170. Le pigment PR254 n'est pas détecté avec le laser 488nm dans ce mélange.

11.2.1.5 Groupe 5 – 488nm

Ce groupe est constitué d'un unique échantillon. Il représente environ 2% de l'échantillonnage global de cette étude. La caractérisation met en évidence un mélange des pigments PR178 et PR170, possédant respectivement une structure de type pérylène, ainsi qu'une structure monoazo de type naphthol AS, illustrées sur la Figure 111.

Les pics caractéristiques de ce mélange de pigments ainsi qu'une comparaison entre des standards de ces derniers avec un spectre représentatif du groupe sont présentés sur la Figure 138.

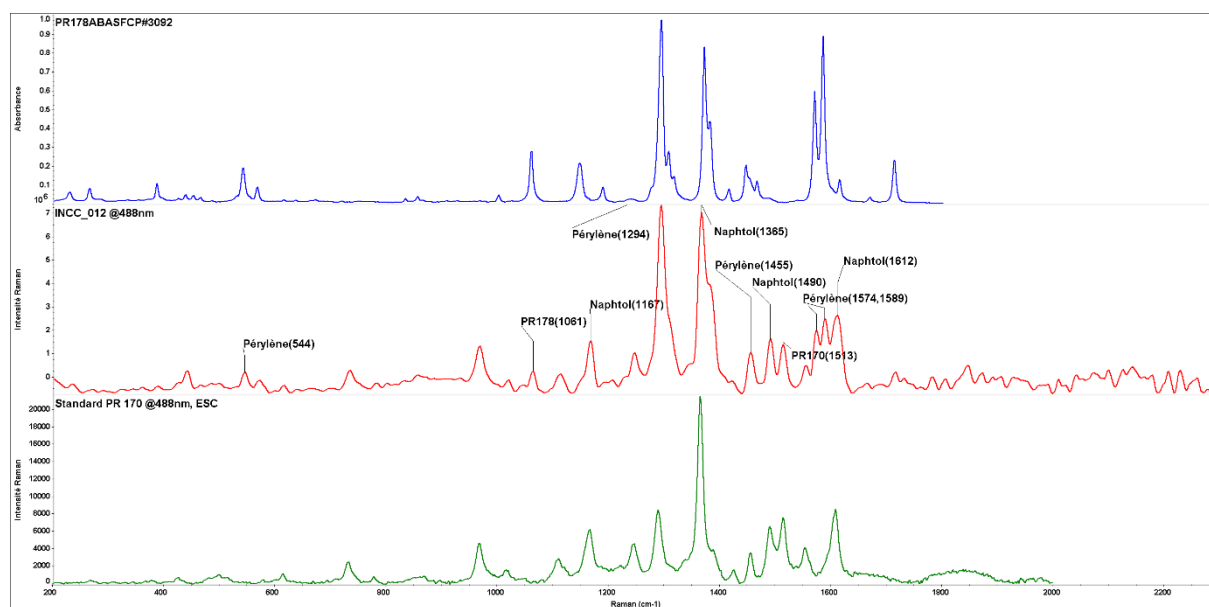


Figure 138 : Comparaison d'un spectre Raman (488nm) représentatif de l'échantillon INCC_012 (au milieu) avec les pigments PR178 (en haut) , tiré de la base de données Raman de pigments de l'IRPA, et PR170 (en bas), analysé avec le même spectromètre Raman de l'ESC. Les pics caractérisés sont annotés sur le spectre de l'échantillon INCC_012.

Ce groupe d'échantillons confirme la caractérisation en pigment effectuée avec les données analysées à l'aide du laser 785nm.

11.2.1.6 Groupe 6 – 488nm

Ce groupe est constitué de deux échantillons partageant de l'information chimique donnée par la spectroscopie Raman (488nm). Ils représentent environ 4% de l'échantillonnage global de cette étude. La caractérisation met en évidence un pigment PR254 possédant une structure polycyclique de type dicétopyrrolopyrrole (DPP), illustrée sur la Figure 113.

Les pics caractéristiques de ce pigment ainsi qu'une comparaison entre un standard de ce dernier avec un spectre représentatif du groupe d'échantillons sont présentés sur la Figure 139.

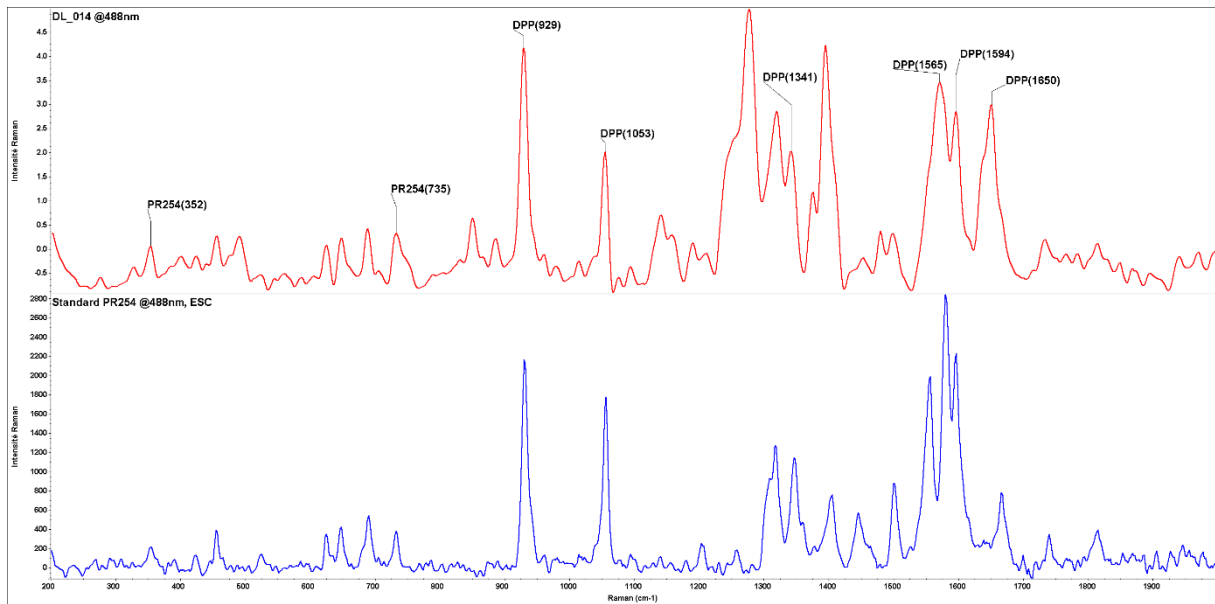


Figure 139 : Comparaison d'un spectre Raman (488nm) représentatif de l'échantillon DL_014 (en haut) avec le pigment PR254 (en bas), analysé avec le même spectromètre Raman de l'ESC. Les pics caractérisés sont annotés sur le spectre de l'échantillon DL_014. Les pics caractéristiques de la catégorie chimique "DPP" sont différenciés des pics spécifiques du pigment PR254.

Ce groupe d'échantillons confirme la caractérisation en pigment effectuée avec les données analysées à l'aide du laser 785nm, uniquement pour les échantillons DL_014 et DL_021. En effet, les quatre autres échantillons constituant le groupe caractérisé par le pigment PR254 lors des analyses avec le laser 785nm, sont caractérisés par un mélange de pigments contenant notamment le pigment PR254 lorsqu'ils sont analysés avec le laser 488nm. La caractérisation de ces nouvelles combinaisons de pigments permet de former les groupes 13 à 15.

11.2.1.7 Groupe 7 – 488nm

Ce groupe est constitué de trois échantillons partageant de l'information chimique donnée par la spectroscopie Raman (785nm). Ils représentent environ 5% de l'échantillonnage global de cette étude. La caractérisation met en évidence un pigment PR264, possédant une structure polycyclique de type dicétopyrrolopyrrole (DPP), illustrée sur la Figure 115.

Les pics caractéristiques de ce pigment ainsi qu'une comparaison entre un standard de ce dernier avec un spectre représentatif du groupe d'échantillons sont présentés sur la Figure 140.

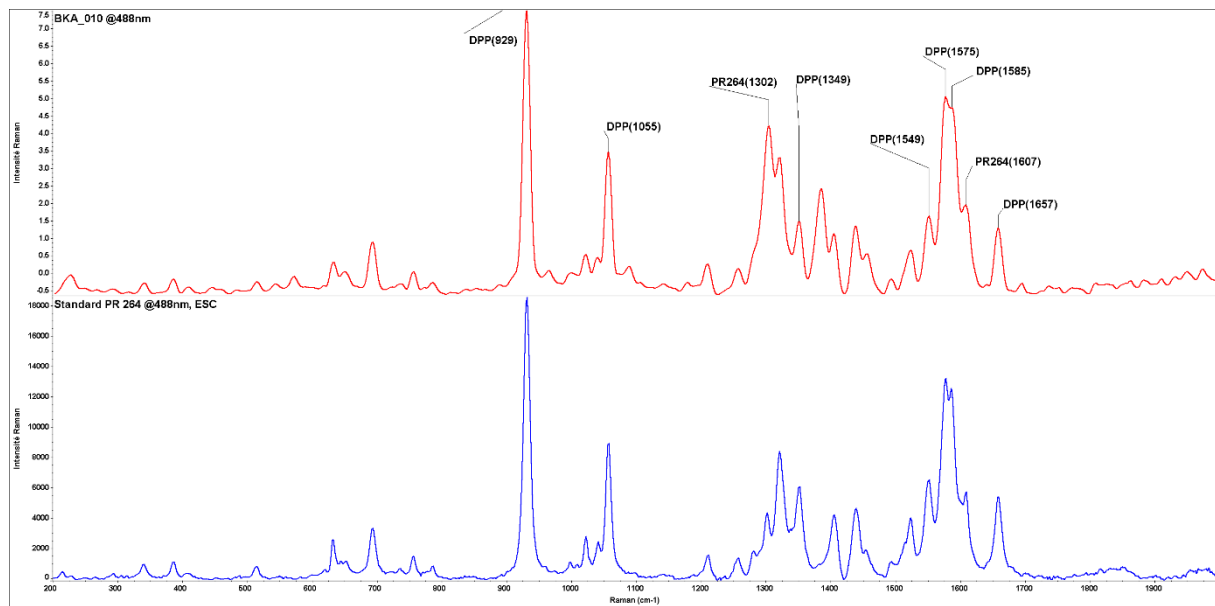


Figure 140 : Comparaison d'un spectre Raman (488nm) représentatif de l'échantillon BKA_010 (en haut) avec le pigment PR264 (en bas), analysé avec le même spectromètre Raman de l'ESC (488nm). Les pics caractérisés sont annotés sur le spectre de l'échantillon BKA_010. Les pics caractéristiques de la catégorie chimique "DPP" sont différenciés des pics spécifiques du pigment PR264.

Ce groupe d'échantillons confirme la caractérisation en pigment effectuée avec les données analysées à l'aide du laser 785nm, à l'exception de l'échantillon BKA_001. En effet, ce dernier possède un signal typique de fluorescence avec le laser 488nm, alors qu'il était caractérisé par le pigment PR264 lors des analyses avec le laser 785nm.

11.2.1.8 Groupe 8 – 488nm

Ce groupe est constitué de deux échantillons partageant de l'information chimique donnée par la spectroscopie Raman (488nm). Ils représentent environ 4% de l'échantillonnage global de cette étude. La caractérisation met en évidence un mélange des pigments PR254 et PR170, possédant respectivement une structure de type DPP, ainsi qu'une structure monoazo de type naphthol AS, illustrées sur la Figure 117.

Les pics caractéristiques de ce mélange de pigments ainsi qu'une comparaison entre des standards de ces derniers avec un spectre représentatif du groupe sont présentés sur la Figure 141.

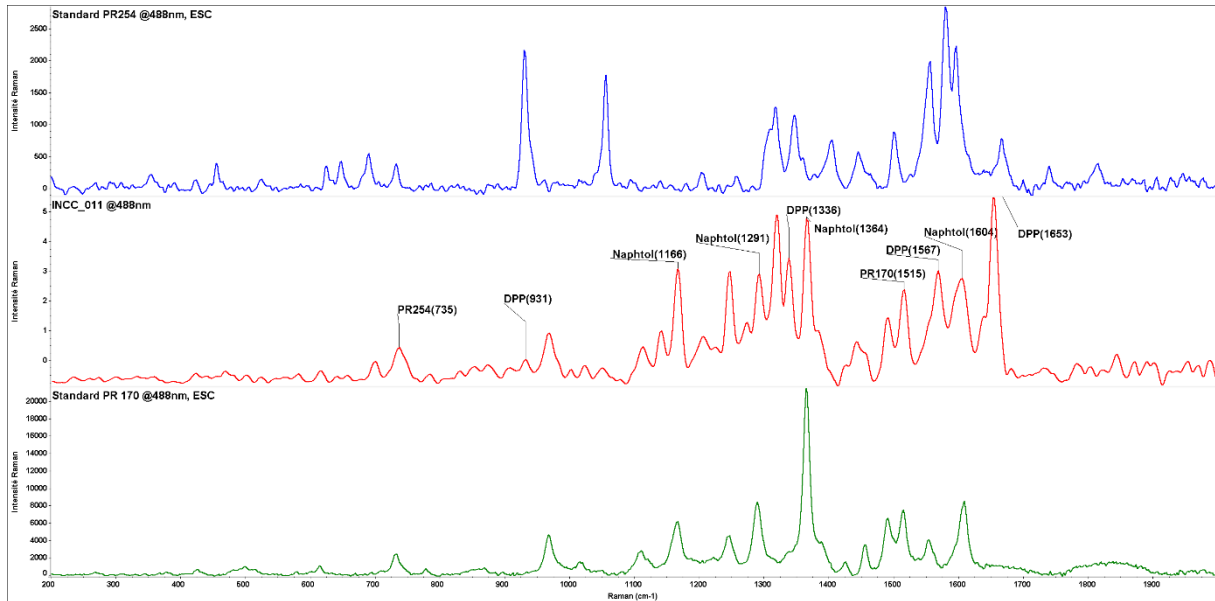


Figure 141 : Comparaison d'un spectre Raman (488nm) représentatif de l'échantillon INCC_011 (au milieu) avec les pigments PR254 (en haut) et PR170 (en bas), analysés avec le même spectromètre Raman de l'ESC (488nm). Les pics caractérisés sont annotés sur le spectre de l'échantillon INCC_011.

Ce groupe d'échantillons confirme la caractérisation en pigment effectuée avec les données analysées à l'aide du laser 785nm. Seul l'échantillon INCC_007 ne fait plus partie du même groupe que lors des analyses avec le laser 785nm, caractérisé uniquement par le pigment PR170 avec le laser 488nm.

11.2.1.9 Groupe 9 – 488nm

Ce groupe est constitué d'un unique échantillon. Il représente environ 2% de l'échantillonnage global de cette étude. La caractérisation met en évidence un pigment PR177 possédant une structure polycyclique de type aminoanthraquinone (A), illustrée sur la Figure 119.

Les pics caractéristiques de ce pigment ainsi qu'une comparaison entre un standard de ce dernier avec un spectre représentatif du groupe sont présentés sur la Figure 142.

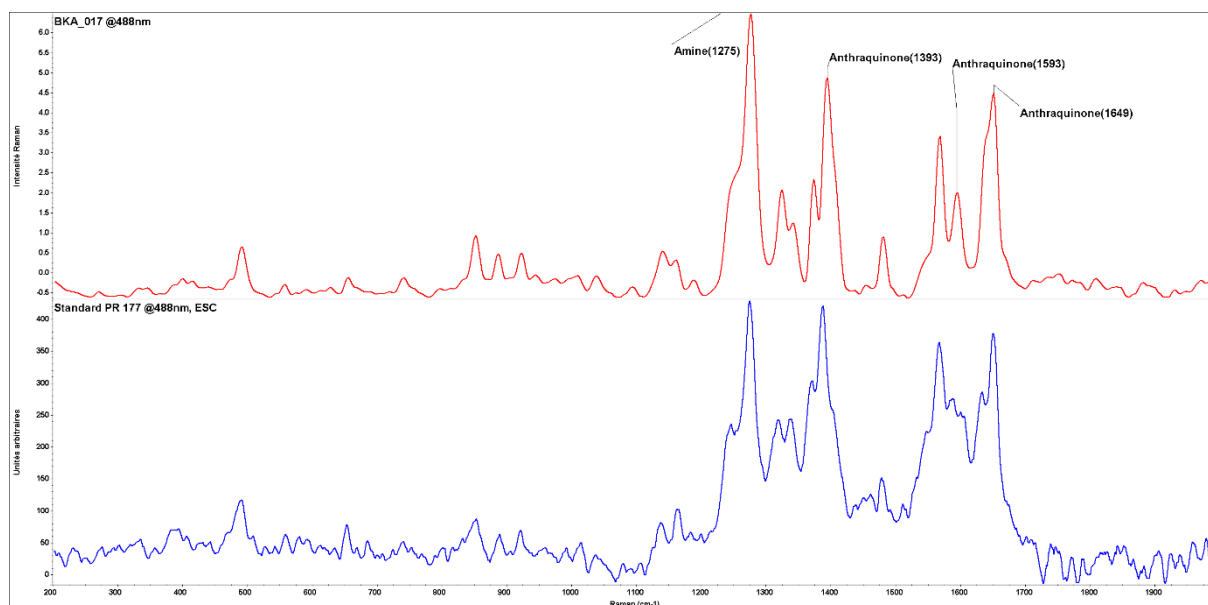


Figure 142 : Comparaison d'un spectre Raman (488nm) représentatif de l'échantillon BKA_017 (en haut) avec le pigment PR177 (en bas), analysé avec le même spectromètre Raman de l'ESC (488nm). Les pics caractérisés sont annotés sur le spectre de l'échantillon BKA_017. Les pics caractéristiques de la catégorie chimique "Aminoanthraquinone" (A) sont différenciés des pics spécifiques du pigment PR177.

Ce groupe d'échantillons confirme la caractérisation en pigment effectuée avec les données analysées à l'aide du laser 785nm.

11.2.1.10 Groupe 10 – 488nm

Ce groupe est constitué d'un unique échantillon. Il représente environ 2% de l'échantillonnage global de cette étude. La caractérisation met en évidence un pigment PR122 possédant une structure polycyclique de type quinacridone (Q), illustrée sur la Figure 121.

Les pics caractéristiques de ce pigment ainsi qu'une comparaison entre un standard de ce dernier avec un spectre représentatif du groupe sont présentés sur la Figure 143.

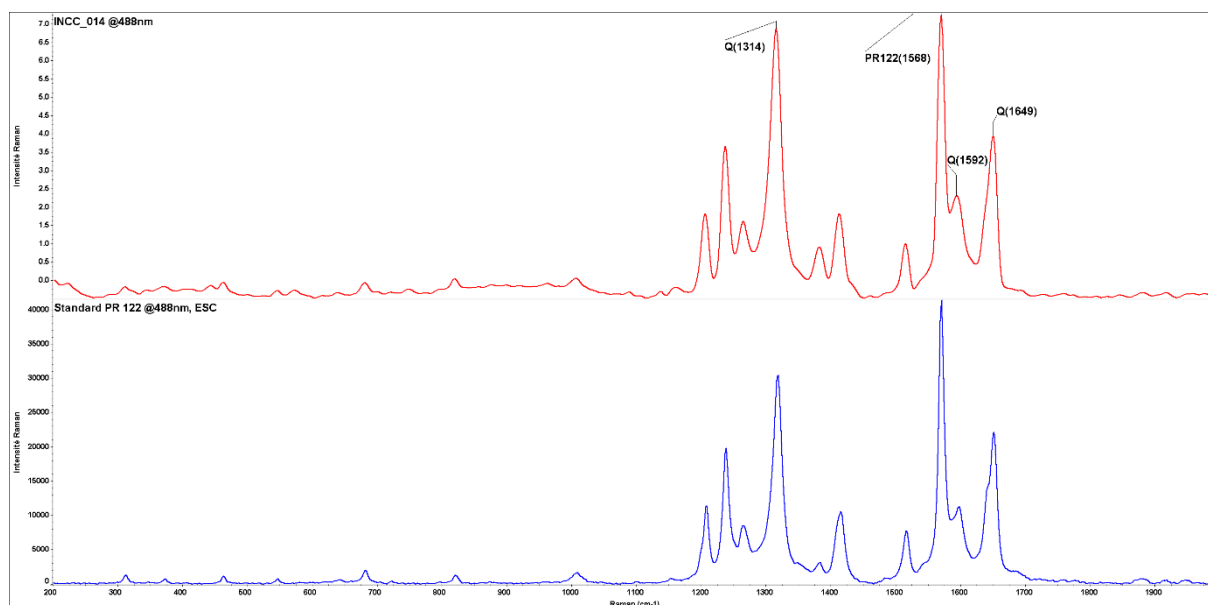


Figure 143 : Comparaison d'un spectre Raman (488nm) représentatif de l'échantillon INCC_014 (en haut) avec le pigment PR122 (en bas), analysé avec le même spectromètre Raman de l'ESC (488nm). Les pics caractérisés sont annotés sur le spectre de l'échantillon INCC_014. Les pics caractéristiques de la catégorie chimique "quinacridone" (Q) sont différenciés des pics spécifiques du pigment PR122.

Cette caractérisation du pigment PR122 à l'aide des analyses effectuées avec le laser 488nm permettent de confirmer la supposition faite à partir des données Raman 785nm concernant les spectres de cet échantillon.

11.2.1.11 Groupe 11 – 488nm

Ce groupe est constitué de deux échantillons partageant de l'information chimique donnée par la spectroscopie Raman (488nm). Ils représentent environ 4% de l'échantillonnage global de cette étude. La caractérisation met en évidence un mélange des pigments PR104 et PR177, possédant respectivement une structure de type aminoanthraquinone (A), ainsi qu'un pigment inorganique.

Les pics caractéristiques de ce mélange ainsi qu'une comparaison entre des standards de ces derniers avec un spectre représentatif du groupe sont présentés sur la Figure 144. L'étude des intensités relatives des pics liés aux deux pigments constituant le mélange suppose une prépondérance du pigment PR104 par rapport au pigment PR177.

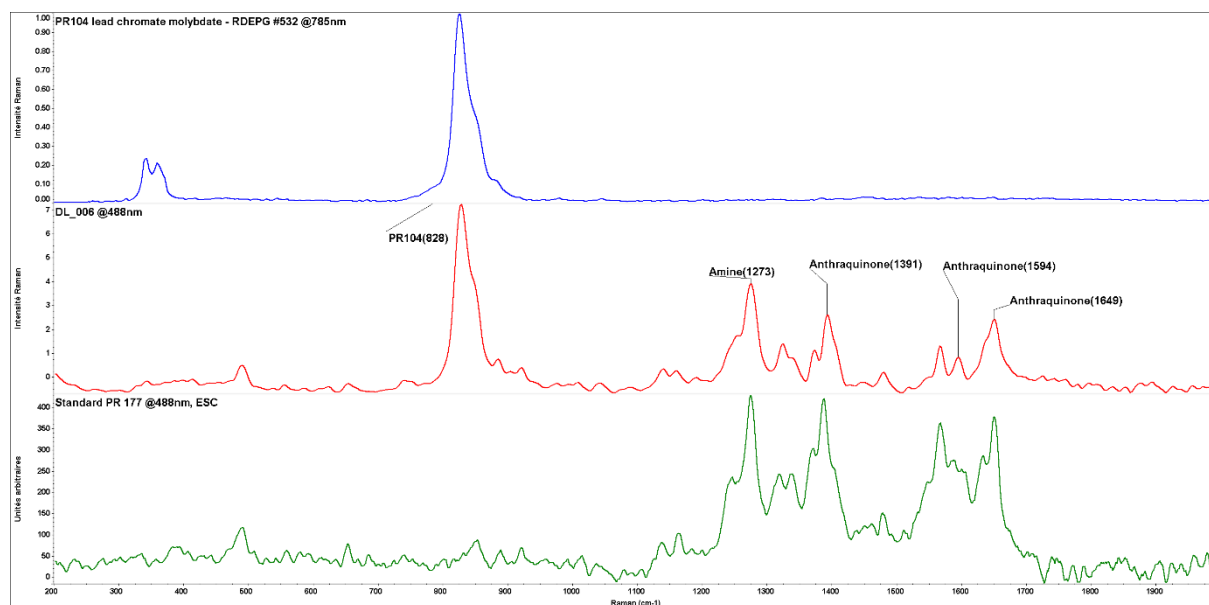


Figure 144 : Comparaison d'un spectre Raman (488nm) représentatif de l'échantillon DL_006 (au milieu) avec les pigments PR104 (en haut) , tiré de la base de données Raman de pigments de l'EPG (ENFSI, EUCAP à 785nm), et PR177(en bas), analysé avec le même spectromètre Raman de l'ESC (488nm).

Ce groupe d'échantillons confirme la caractérisation en pigment effectuée avec les données analysées à l'aide du laser 785nm. Néanmoins, l'ajout des informations produites avec un laser 488nm permet de détecter la présence concomitante du pigment PR177, s'ajoutant au pigment PR104 déjà caractérisé par les données récoltées à l'aide du laser 785nm. Il faut cependant préciser que le spectre de référence du pigment PR104 n'a pas pu être réalisé sur l'instrument de l'ESC et que la référence utilisée provient d'une analyse avec un laser à 785nm. Ceci pourrait expliquer la différence observée entre 300 et 400cm⁻¹ entre la référence et le spectre de l'échantillon représentatif. Le pigment PR104 n'a pas pu être comparé directement, car il n'est plus produit par la plupart des fabricants, suite à la publication de rapports européens sur la forte toxicité de ce pigment (European Chemicals Agency (ECHA), 2013).

11.2.1.12 Groupe 12 – 488nm

Ce groupe est constitué d'un unique échantillon. Il représente environ 2% de l'échantillonnage global de cette étude. La caractérisation met en évidence un mélange des pigments PR179 et PR122, possédant respectivement une structure de type pérylène, ainsi qu'une structure quinacridone (Q).

Les pics caractéristiques de ce mélange de pigments ainsi qu'une comparaison entre des standards de ces derniers avec un spectre représentatif du groupe sont présentés sur la Figure 145.

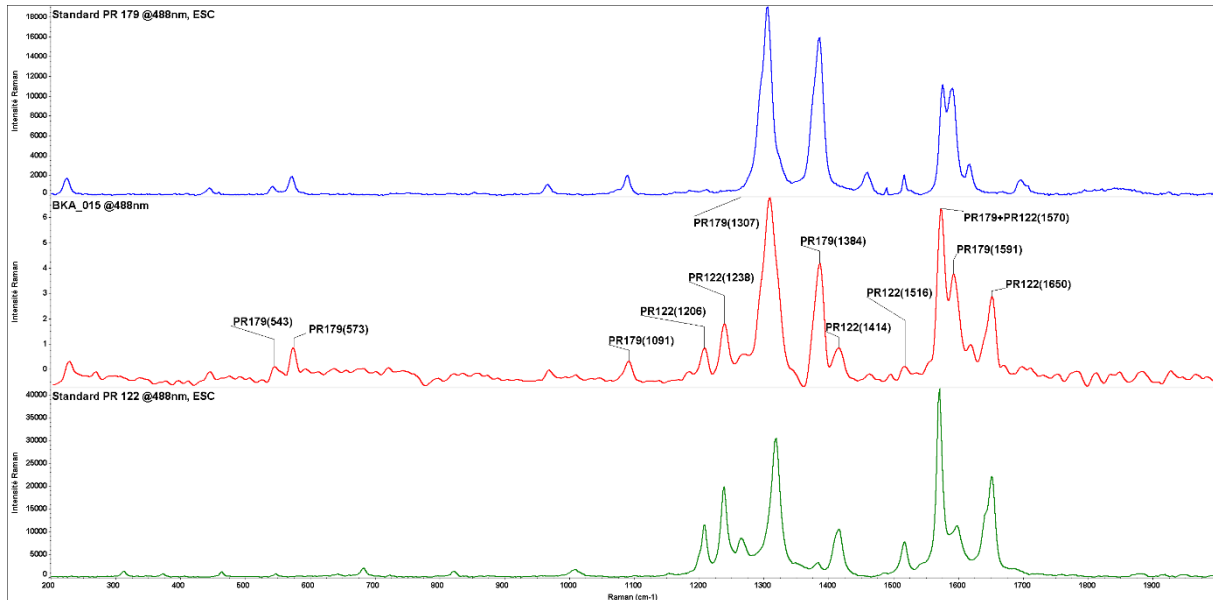


Figure 145 : Comparaison d'un spectre Raman (488nm) représentatif de l'échantillon BKA_015 (au milieu) avec les pigments PR179 (en haut) et PR122 (en bas), analysés avec le même spectromètre Raman de l'ESC (488nm). Les pics caractérisés sont annotés sur le spectre de l'échantillon BKA_015.

Ce groupe d'échantillon confirme la caractérisation en pigment effectuée avec les données analysées à l'aide du laser 785nm. Néanmoins, l'ajout des informations produites avec un laser 488nm permet de détecter la présence concomitante du pigment PR122, s'ajoutant au pigment PR179 déjà caractérisé par les données récoltées à l'aide du laser 785nm.

11.2.1.13 Groupe 13 – 488nm

Ce groupe est constitué de deux échantillons partageant de l'information chimique donnée par la spectroscopie Raman (488nm). Ils représentent environ 4% de l'échantillonnage global de cette étude. La caractérisation met en évidence un mélange des pigments PR254 et PR122, possédant respectivement une structure polycyclique de type dicétopyrrolopyrrole (DPP), ainsi qu'une structure polycyclique de type quinacridone (Q).

Les pics caractéristiques de ce mélange de pigments ainsi qu'une comparaison entre des standards de ces derniers avec un spectre représentatif du groupe sont présentés sur la Figure 146.

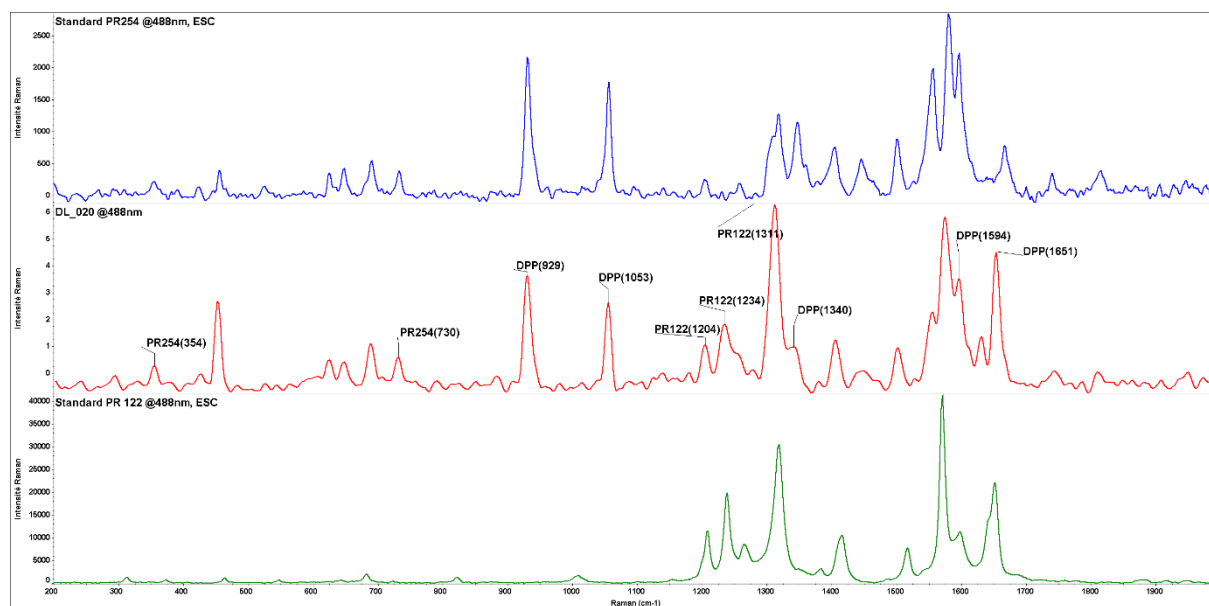


Figure 146 : Comparaison d'un spectre Raman (488nm) représentatif de l'échantillon DL_020 (au milieu) avec les pigments PR254 (en haut) et PR122 (en bas), analysés avec le même spectromètre Raman de l'ESC (488nm). Les pics caractérisés sont annotés sur le spectre de l'échantillon DL_020.

Ce groupe d'échantillon confirme la caractérisation en pigment effectuée avec les données analysées à l'aide du laser 785nm. Néanmoins, l'ajout des informations produites avec un laser 488nm permet de détecter la présence concomitante du pigment PR122, s'ajoutant au pigment PR254 déjà caractérisé par les données récoltées à l'aide du laser 785nm.

11.2.1.14 Groupe 14 – 488nm

Ce groupe est constitué d'un unique échantillon. Il représente environ 2% de l'échantillonnage global de cette étude. La caractérisation met en évidence un mélange des pigments PR254 et PY3, possédant respectivement une structure polycyclique de type dicétopyrrolopyrrole (DPP), ainsi qu'une structure monoazo de type arylide (AR), illustrées sur la Figure 147.

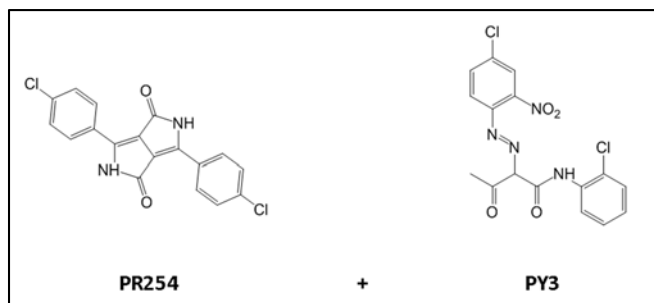


Figure 147 : Illustration des structures chimiques du mélange de pigments PR254 (à gauche) et PY3 (à droite).

Les pics caractéristiques de ce mélange de pigments ainsi qu'une comparaison entre des standards de ces derniers avec un spectre représentatif du groupe sont présentés sur la Figure 148.

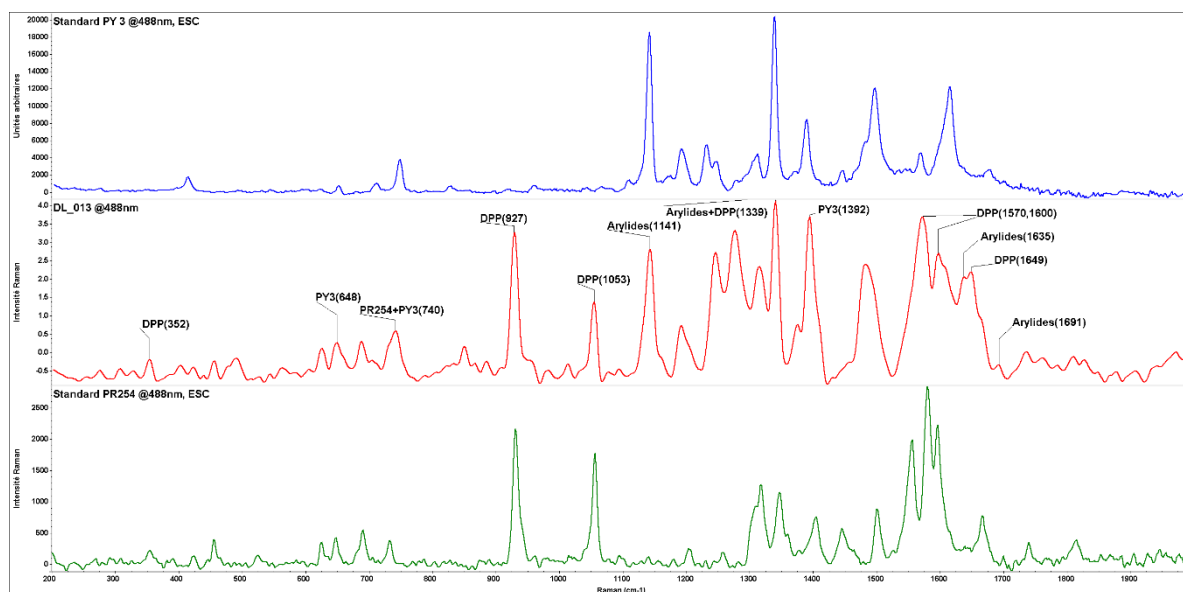


Figure 148 : Comparaison d'un spectre Raman (488nm) représentatif de l'échantillon DL_013 (au milieu) avec les pigments PY3 (en haut) et PR254 (en bas), analysés avec le même spectromètre Raman de l'ESC (488nm). Les pics caractérisés sont annotés sur le spectre de l'échantillon DL_013.

Ce groupe d'échantillon confirme la caractérisation en pigment effectuée avec les données analysées à l'aide du laser 785nm. Néanmoins, l'ajout des informations produites avec un laser 488nm permet de détecter la présence concomitante du pigment PY3, s'ajoutant au pigment PR254 déjà caractérisé par les données récoltées à l'aide du laser 785nm.

11.2.1.15 Groupe 15 – 488nm

Ce groupe est constitué d'un unique échantillon. Il représente environ 2% de l'échantillonnage global de cette étude. La caractérisation met en évidence un mélange des pigments PR254 et PY83, possédant respectivement une structure polycyclique de type dicétopyrrolopyrrole (DPP), ainsi qu'une structure disazo de type diarylide (DAR), illustrées sur la Figure 149.

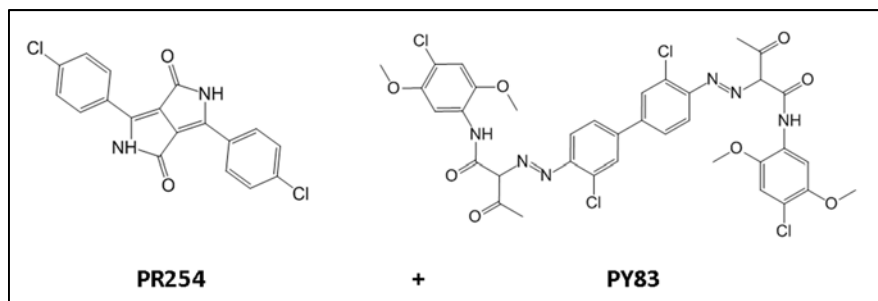


Figure 149 : Illustration des structures chimiques du mélange de pigments PR254 (à gauche) et PY83 (à droite).

Les pics caractéristiques de ce mélange de pigments ainsi qu'une comparaison entre des standards de ces derniers avec un spectre représentatif du groupe sont présentés sur la Figure 148.

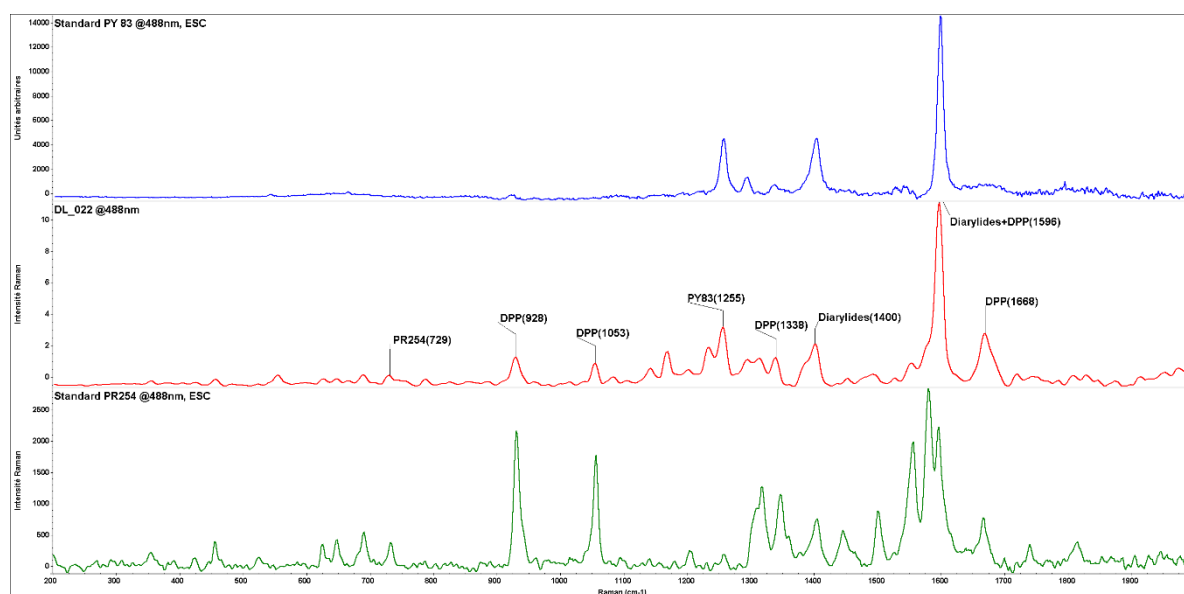


Figure 150 : Comparaison d'un spectre Raman (488nm) représentatif de l'échantillon DL_022 (au milieu) avec les pigments PY83 (en haut) et PR254 (en bas), analysés avec le même spectromètre Raman de l'ESC (488nm). Les pics caractérisés sont annotés sur le spectre de l'échantillon DL_022.

Ce groupe d'échantillon confirme la caractérisation en pigment effectuée avec les données analysées à l'aide du laser 785nm. Néanmoins, l'ajout des informations produites avec un laser 488nm permet de détecter la présence concomitante du pigment PY83, s'ajoutant au pigment PR254 déjà caractérisé par les données récoltées à l'aide du laser 785nm.

11.2.2 DISCRIMINATIONS AU SEIN DES GROUPES

L'ensemble des groupes présentés dans la section précédente sont formés en fonction de la caractérisation en pigments par l'interprétation des spectres Raman (488nm). Au sein de chacun des groupes, une nouvelle série de comparaisons visuelles permet de mettre en évidence des sous-groupes d'échantillons distinguables. Ces comparaisons se basent sur les positions et les intensités relatives des pics présents dans le signal Raman. Tous les répliques d'un même échantillon sont considérés afin de permettre une distinction prenant en considération l'homogénéité des analyses Raman. L'ensemble des comparaisons visuelles est résumé dans le Tableau 28, qui présente les sous-groupes déterminés avec les différences principales observées entre les spectres d'échantillons présentant la même caractérisation.

Sur la base des sous-groupes présentés dans le Tableau 28, un pouvoir discriminatoire peut être déterminé pour la comparaison visuelle des spectres Raman obtenus à l'aide d'un laser à 488nm. Le calcul du pouvoir discriminatoire (DP) selon Smalldon & Moffat (Smalldon & Moffat, 1973) basé sur le nombre de paires d'échantillons non différenciés (127 paires, pour un total de 54 échantillons) donne un DP=91.1%, lorsque l'on considère les sous-groupes de spectres après comparaisons visuelles.

Ce pouvoir discriminatoire n'est plus que de 75.7% lorsque l'on considère uniquement la caractérisation en pigment ou mélange de pigments par l'interprétation des spectres Raman. Les groupes observés selon leur caractérisation représentent effectivement 348 paires d'échantillons non différenciés entre les 54 peintures automobiles.

L'apport de l'information par l'interprétation des spectres Raman acquis avec le laser 488nm est véritablement non négligeable. Le pouvoir discriminatoire est effectivement bien plus important que celui observé avec les données provenant des analyses à 785nm. Le laser à 488nm est donc plus approprié afin de discriminer les spectres Raman des échantillons de peintures considérés dans cette étude. Le choix a priori d'une longueur d'onde laser (785nm) basé sur la littérature spécialisée et sur les tests préliminaires de cette thèse ne semble ainsi pas être optimal. De même, il ne paraît pas judicieux de préconiser le laser 488nm pour tout type de peinture automobile à analyser par spectroscopie Raman. Ces deux séries d'analyses utilisant des longueurs d'onde laser différentes ont montré la complémentarité des informations pouvant être données en fonction de différents lasers. Cette complémentarité fera d'ailleurs l'objet de l'application d'un outil multi-blocs sur les données provenant des deux séries d'analyses Raman, afin d'explorer la combinaison des deux types d'informations.

Tableau 28 : Récapitulatif des comparaisons visuelles au sein des groupes définis précédemment (488nm) :

GROUPE	SOUS-GROUPE	ECHANTILLON(S)	DIFFÉRENCES AU SEIN DU GROUPE
1 / inconnu	1.1	BKA_008, INCC_018	aucune différence non explicable entre les spectres signal extrêmement bruité
	1.2	BKA_001	pics additionnels à 1448 et 1561cm ⁻¹
2 / PR179	2.1	BKA_002-4-7-9-18-20-21-22, DL_009-10-11-16-19, INCC_003-10-15	aucune différence non explicable entre les spectres différents des autres spectres selon ci-dessous
	2.2	BKA_003, BKA_005	pics additionnels à 690, 755, 930, 1050, 1653cm ⁻¹ intensité relative pic à 1208cm ⁻¹
	2.3	BKA_006, BKA_019	pics additionnels à 930 et 1050cm ⁻¹
	2.4	DL_015, INCC_008	pics additionnels à 337, 745, 785, 1045, 1183, 1105cm ⁻¹
	2.5	BKA_012	pic additionnel à 1648cm ⁻¹ intensité relative pic à 1040cm ⁻¹
	2.6	DL_005	intensité relative pic à 1570cm ⁻¹ bruit important
	2.7	DL_008	pics additionnels à 337 et 1043cm ⁻¹
	2.8	INCC_017	pic additionnel à 1060cm ⁻¹ intensité relative pics à 440, 565, 1587cm ⁻¹ absence pics à 963 et 1086cm ⁻¹
3 / PR178	3.1	INCC_009	échantillon différent des autres selon ci-dessous
	3.2	INCC_004	pic additionnel à 1084cm ⁻¹ intensité relative des pics à 569, 1142, 1336 et 1480cm ⁻¹
	3.3	INCC_005	doublet présent à 1365+1380cm ⁻¹ pics additionnels à 1164 et 1511cm ⁻¹
4 / PR170	4.1	DL_001, DL_003	aucune différence non explicable entre les spectres différents des autres selon ci-dessous
	4.2	INCC_001	pic additionnel à 930cm ⁻¹ intensité relative pics à 1487 et 1570cm ⁻¹
	4.3	INCC_007	pic additionnel à 1577cm ⁻¹ intensité relative pics à 848 et 868cm ⁻¹ absence des pics à 1423 et 1570cm ⁻¹
	4.4	INCC_013	absence pics à 1333, 1570 et 1650cm ⁻¹
5 / PR178+PR170	-	INCC_012	unique échantillon du groupe
6 / PR254	6.1	DL_014	échantillon différent des autres selon ci-dessous
	6.2	DL_021	pics additionnels à 1078+1098, 1176, 1254, 1300, 1450, 1522, 1580, 2003, 2222cm ⁻¹ intensité relative pic à 1277cm ⁻¹ absence pic à 486cm ⁻¹
7 / PR264	7.1	BKA_011, BKA_013	aucune différence non explicable entre les spectres différents des autres selon ci-dessous
	7.2	BKA_010	pics additionnels à 565, 1084 et 1381cm ⁻¹ intensité relative pics à 1300 et 1454cm ⁻¹
8 / PR254+PR170	8.1	INCC_011	échantillon différent des autres selon ci-dessous pic additionnel à 1578cm ⁻¹
	8.2	INCC_019	intensité relative pics à 930, 1138, 1203, 1315, 1335, 1488 et 1653cm ⁻¹ absence du pic à 1270cm ⁻¹
9 / PR177	-	BKA_017	unique échantillon du groupe
10 / PR122	-	INCC_014	unique échantillon du groupe
11 / PR104	11.1	DL_006	échantillon différent de l'autre selon ci-dessous pics additionnels à 1239 et 1307cm ⁻¹
	11.2	DL_017	absence pics à 486, 1270 et 1320cm ⁻¹ intensité relative pics à 1163, 1198, 1330 et 1370+1390cm ⁻¹
12 / PR179+PR122	-	BKA_015	Unique échantillon du groupe
13 / PR254+PR122	-	DL_007, DL_020	Aucune différence non explicable entre les spectres
14 / PR254+PY3	-	DL_013	Unique échantillon du groupe
15 / PR254+PY83	-	DL_022	unique échantillon du groupe

11.2.3 ANALYSE EXPLORATOIRE

L'ensemble des 270 spectres Raman de cette étude est étudié à l'aide d'une analyse en composantes principales (PCA) globale, afin de visualiser la structure des données provenant des couches de couleur des systèmes de peinture analysés. L'acquisition des données suit la procédure complète mise en place auparavant, comprenant également les étapes de calibration et de traitement du signal (interpolation, correction de ligne de base, normalisation), avant d'être soumis aux algorithmes exploratoires.

La Figure 152 résume le modèle PCA en montrant les projections des spectres Raman selon les trois premières composantes principales (représentant 64% de la variance totale de l'échantillonnage). La structure des données peut être mise en évidence selon plusieurs caractéristiques déterminées précédemment. Les spectres Raman sont donc présentés en fonction de la caractérisation des pigments présents dans la composition de la couche de peinture (Figure 151a-c), en fonction de la catégorie chimique de ces mêmes pigments (Figure 151d-f), ou encore en fonction de la marque du véhicule à l'origine de la mise en peinture (Figure 151g-i). Ces différentes représentations mettent en exergue la prépondérance de la catégorie chimique ainsi que du type de pigment dans la structure des données Raman. Aucune structure évidente liée uniquement à la marque du véhicule ne ressort de cette analyse exploratoire (Figure 151g-i). Ce type d'analyse, appliquée sur des données traitées selon les différentes procédures de cette étude, ne permet vraisemblablement pas de lier une marque de véhicule sur la base de l'unique analyse Raman (488nm) de la couche de couleur d'un système de peinture automobile.

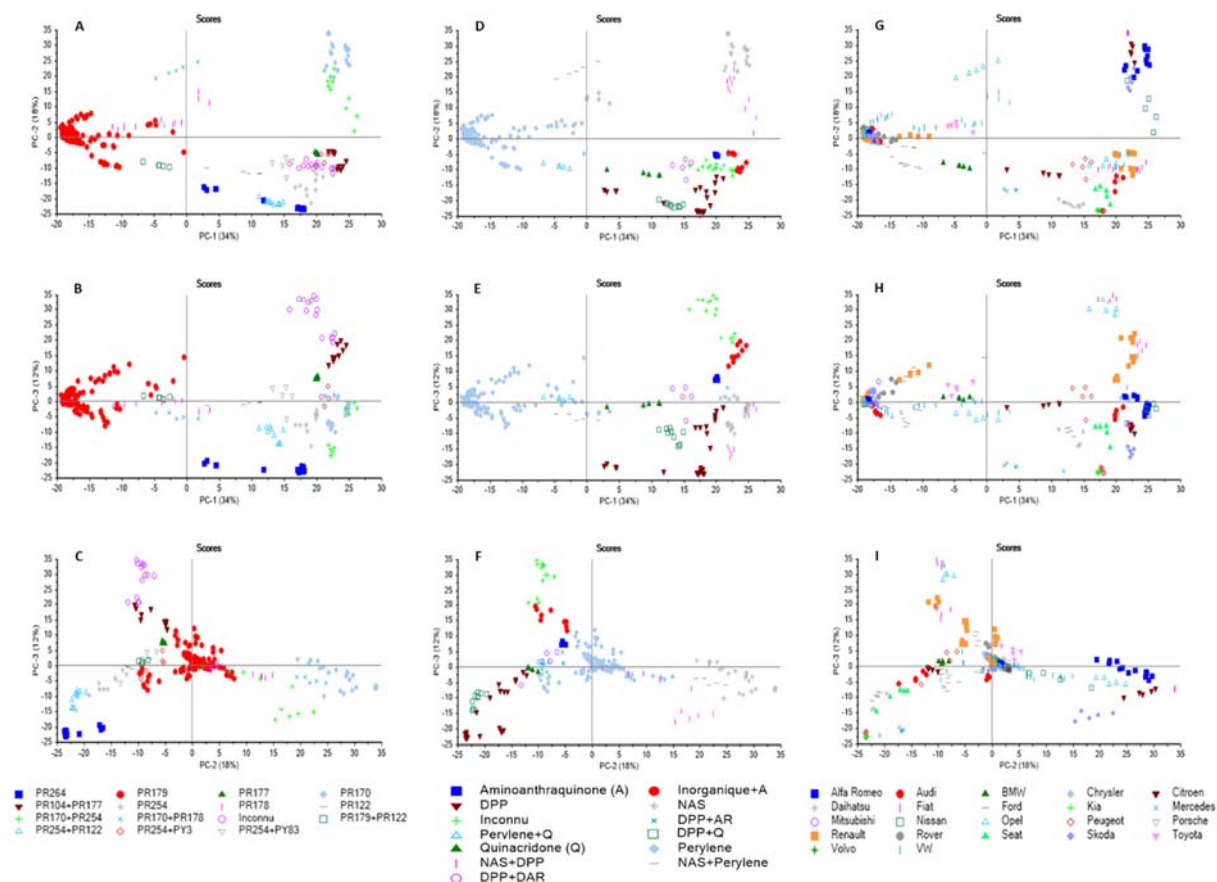


Figure 151 : Projections selon les trois premières composantes principales de tous les spectres Raman (488nm), respectivement en fonction de la caractérisation de la composition en pigment (A à C), de leur catégorie chimique (D à F) et de la marque du véhicule à l'origine du système de peinture (G à I).

Les projections selon les catégories chimiques et les types de pigments entrant dans la composition des peintures automobiles analysées montrent un groupe important de spectres influençant la première composante principale (Figure 153). Les valeurs négatives de cette dernière correspondent très majoritairement aux spectres caractérisés par les pigments de type pérylène (PR178 et PR179), décrit dans le groupe 2 défini auparavant pour les données acquises avec le laser 488nm.

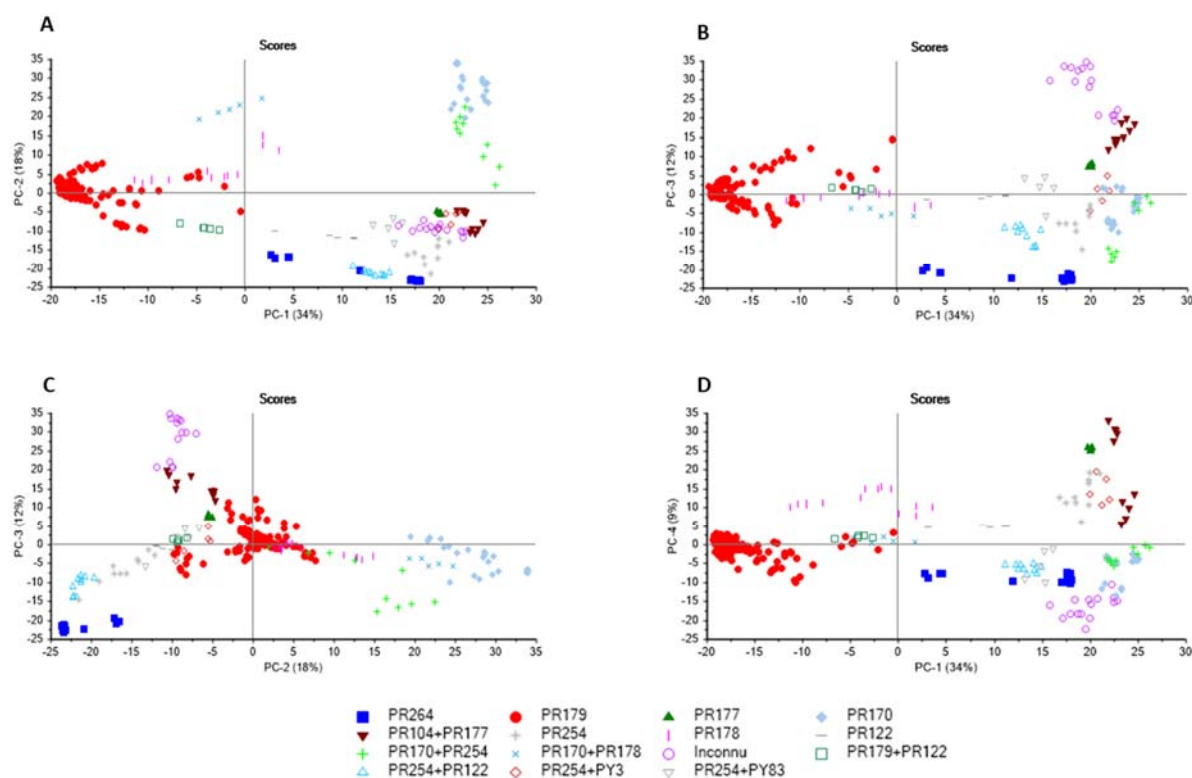


Figure 152 : Projections selon les quatre premières composantes principales (A à D) de l'ensemble des spectres Raman (488nm). Les spectres sont représentés à l'aide de couleurs et formes différentes en fonction des pigments caractérisés sur les spectres.

L'étude des poids (loadings) de la première composante principale (PC1, Figure 153a) permet de mettre en évidence l'influence des valeurs négatives par des pics caractéristiques des pigments PR179 et PR178, ou plus généralement par des pigments de type pérylène. La seconde composante principale (Figure 153b) est majoritairement influencée par le signal des pigments PR254 et PR264 (DPP) d'une part, et d'autre part par le signal correspondant au pigment PR170 (NAS). La troisième composante principale est majoritairement liée aux différences entre les pigments de type DPP (PR254 et PR264) et le pigment inorganique PR104 (Figure 153c). Finalement, la quatrième composante principale (Figure 153d) est principalement influencée par des pics caractéristiques des pigments PR104 (inorganique) et PY3 (arylide).

Cette analyse en composantes principales permet de mettre en évidence les mêmes groupes que ceux observés par la comparaison visuelle des spectres Raman des échantillons de cette étude. Les 15 groupes relevés par comparaison visuelle sont en effet représentés par les différents pigments et mélanges de pigments sur les scores de la PCA (Figure 152). Les spectres des échantillons caractérisés respectivement par les pigments PR177 et PR264 sont superposés à d'autres selon les deux premières composantes principales.

Or, ils se distinguent des autres groupes selon la troisième composante principale, ce qui est confirmé par l'étude des poids de cette composante, montrant l'influence des pics caractéristiques de ces pigments (Figure 153c). De la même façon, il est possible de distinguer les mélanges respectivement des pigments PR254+PR122 et des pigments PR254+PY83 en fonction de la troisième composante principale de ce modèle PCA. Les spectres caractérisés par le pigment PR170 sont également superposés aux spectres présentant le mélange de pigments PR170+PR254, mais se distinguent selon la troisième composante principale.

Un groupe formé par des spectres caractérisés respectivement par les mélanges PR104+PR177, PR254+PY3 et les spectres non caractérisés (inconnus), se distinguent selon la troisième composante principale du modèle. Les spectres non caractérisés sont toutefois séparés du mélange PR104+PR177 par l'ajout de la quatrième composante principale (Figure 152d). Les poids de cette composante principale montrent effectivement une forte influence des pics caractéristiques des pigments PR104, PR177 et PY3 (Figure 153d). Finalement, le groupe formé par les spectres présentant les pigments de type pérylène (PR178 et PR179), se distinguent aussi en fonction de la quatrième composante du modèle PCA (Figure 152d).

L'étude des quatre premières composantes principales de cette analyse en composantes principales permet de déduire les groupes principaux des spectres Raman des couches de couleur de peintures automobiles analysés. Le lien de ces structures avec l'information chimique données par les pigments présents et leur catégorie chimique est confirmé par l'étude des poids des composantes principales considérées. Les mêmes groupes principaux peuvent être déduits par rapport à ceux décrits par l'analyse visuelle des spectres Raman. Cette analyse exploratoire permet donc d'obtenir une information similaire à l'aide des projections selon les premières composantes principales.

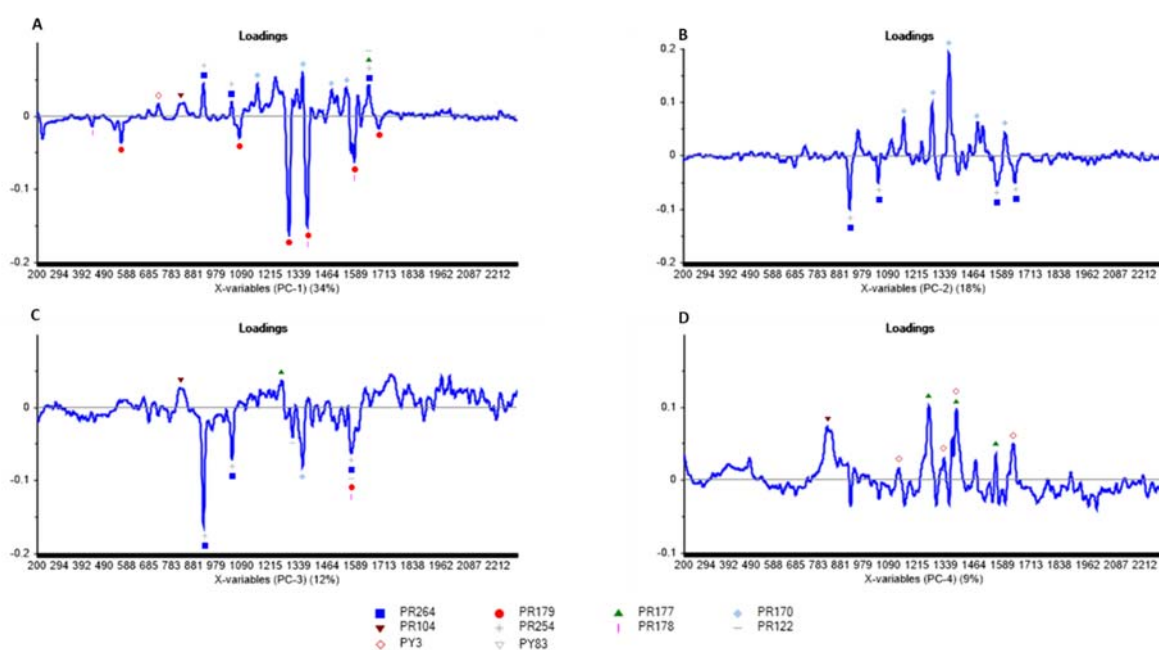


Figure 153 : Poids (loadings) des trois premières composantes principales (A à C, respectivement) ainsi que la cinquième composante (D) du modèle PCA sur les données Raman acquise avec le laser 488nm. Les nombres d'ondes correspondant à des pics caractéristiques des pigments caractérisés sont mis en évidence à l'aide de différentes formes et couleurs.

L'observation des projections du modèle en tenant compte uniquement de l'échantillon duquel sont issus les spectres Raman, permet de définir des groupes de spectres indifférenciés en fonction de la dispersion de leurs scores dans les projections de la PCA (Figure 154). De cette façon, les groupes observés dépendent uniquement du recouvrement des dispersions des spectres représentés dans le nouvel espace créé par la PCA. Les échantillons présentant des spectres se recoupant avec d'autres, selon les sept premières composantes principales, sont considérés comme indifférenciés dans cet espace.

En procédant de la sorte, 29 groupes peuvent être distingués par l'observation des scores du modèle (Tableau 29). Par l'analyse de la Figure 154, il est possible de constater que les spectres de 23 échantillons sont distinguables du reste des données s'il on prend en considération l'ensemble des projections présentées. La dispersion des spectres de l'échantillon "DL_006", par exemple, se chevauche avec les spectres de "DL_017" sur les projections selon les trois premières composantes principales. Or, l'observation selon la quatrième composante principale (PC4) permet de faire une nette différence entre ces deux échantillons (Figure 154d). Cette distinction entre les spectres caractérisés par le mélange de pigments PR104+PR177 est confirmée par l'étude des poids de la PC4. La Figure 153d montre effectivement que cette composante principale est fortement influencée par des pics caractéristiques des pigments PR104 et PR177.

Les spectres des 31 échantillons restant ne peuvent pas être séparés des autres et forment six groupes d'échantillons indifférenciés, mis en évidence dans la première moitié du Tableau 29 et par des traits-tillés sur la Figure 154.

Les couples d'échantillons correspondent à une majorité des paires d'échantillons non différenciés par comparaison visuelle des spectres Raman (Tableau 28 et Tableau 29). De plus, les groupes n°2 et 5 (mis en évidence en italique dans le Tableau 29) sont originaires de véhicules de même marque, possédant le même code couleur et produits durant une même période. Les couples d'échantillons des groupes n°5 et 6 correspondent en outre aux échantillons indifférenciés lors de l'analyse exploratoire des spectres Raman à l'aide d'un laser à 785nm. Les échantillons des groupes n°2 et 3 ne formaient pas de paires distinctes lors des analyses avec un laser à 785nm, confirmant l'apport d'informations additionnelles par les analyses Raman à l'aide du laser à 488nm. Finalement, les échantillons du groupe n°4 forment une paire indifférenciée alors qu'ils sont différenciés par les analyses à l'aide du laser à 785nm. Ceci confirme la complémentarité de l'utilisation de plusieurs longueurs d'onde d'excitation Raman et la proximité du signal Raman de couches de couleur de peintures automobiles partageant la combinaison de propriétés : marque + code couleur + années, et non pas uniquement la marque de véhicule à l'origine des mises en peinture.

Tableau 29 : Propriétés des groupes d'échantillons non différenciés par observation des dispersions des spectres Raman (488nm) dans les projections données par PCA.

GROUPE	ECHANTILLON	MARQUE	ANNÉE	CODE COULEUR	RAMAN 488NM	
1	BKA_002	Volvo	2007	478 Rouge Erable	PR179	Groupes d'échantillons indifférenciés
	BKA_004	Chrysler	1995	KRC Radiant Fire	PR179	
	BKA_006	Ford	2011	BRREWTA Red Candy	PR179	
	BKA_007	Skoda	2001	F3V Sensual Red	PR179	
	BKA_009	Skoda	1997	9880 Rot Solitaire	PR179	
	BKA_018	Ford	1999	XSC2761 Pepper Red	PR179	
	BKA_019	Audi	2006	Z3F Granatrot	PR179	
	BKA_020	Fiat	1993	121 Rosso Etna	PR179	
	BKA_021	Porsche	2014	8L1 Amaranthrot	PR179	
	BKA_022	Skoda	1997	9885 HotChilli Red	PR179	
	DL_008	Mitsubishi	1997	R51 Flame Red	PR179	
	DL_009	Nissan	1998	AP0 Cinnabar Red	PR179	
	DL_010	Rover	1999	1217 Nightfire Red	PR179	
	DL_011	Volvo	1999	322 Flame Red	PR179	
	DL_015	VW	1999	LB3Y Colorado Red	PR179	
	DL_016	Peugeot	1998	EKM Rouge Marquise	PR179	
	DL_019	Renault	2002	B76 Rouge de Feu	PR179	
	INCC_003	Alfa Romeo	1998	195A Rosso Proteo	PR179	
	INCC_008	VW	1998	LB3Y Colorado Red	PR179	
	INCC_010	Skoda	1998	9885 HotChilli Red	PR179	
INCC_015	Opel	1993	549 Marseillerot	PR179		
2	BKA_003	Ford	2009	8RQ/Sangria Red	PR179	Groupes d'échantillons indifférenciés
	BKA_005	Ford	2009	8RQ/Sangria Red	PR179	
3	BKA_008	Fiat	2011	705 Magenta Red	NA	Groupes d'échantillons indifférenciés
	INCC_018	Opel	1992	567 Toskana Rot	NA	
4	BKA_011	Peugeot	2012	EPY Rouge Rubi	PR264	Groupes d'échantillons indifférenciés
	BKA_013	Kia	2012	AA1 Infrared 2	PR264	
5	DL_001	Alfa Romeo	2003	130 Alfa Red	PR170	Groupes d'échantillons indifférenciés
	DL_003	Alfa Romeo	2002	130 Alfa Red	PR170	
6	DL_007	Daihatsu	2003	R29 Red	PR254+PR122	Groupes d'échantillons indifférenciés
	DL_020	Ford	1999	EZ Rio Red	PR254+PR122	
7	DL_006	Renault	1991	727 Rouge Vif	PR104+PR177	Groupes individuels
8	DL_017	Fiat	1999	172 Rosso Andaluso	PR104+PR177	
9	BKA_017	Renault	2000	B76 Rouge de Feu	PR177	
10	INCC_004	VW	1994	9310 Tornado Red	PR178	
11	INCC_005	VW	1989	9321 Rot	PR178	
12	INCC_009	VW	1989	9321 Rot	PR178	
13	INCC_012	Opel	1992	630 Karmin Rot	PR178+PR170	
14	INCC_017	Toyota	1993	3E6 Red	PR179	
15	DL_005	Renault	1998	783 Rouge Nacre	PR179	
16	BKA_012	Ford	2007	4SVE Deep Rosso	PR179	
17	BKA_015	BMW	1994	286 Cordoba Red	PR179+PR122	
18	INCC_014	Citroen	1993	EJV Rouge Mandarin	PR122	
19	BKA_010	Mercedes	2006	3594 Blaze Red	PR264	
20	DL_014	Audi	1997	LY3D Tornado Red	PR254	
21	DL_021	Seat	2013	9M9M Rojo Emocion	PR254	
22	DL_013	VW	2001	LP3G Flash Red	PR254+PY3	
23	DL_022	Peugeot	1990	EKG Rouge Ecarlate	PR254+PY83	
24	INCC_011	Nissan	1997	AR2 Active Red	PR254+PR170	
25	INCC_019	Skoda	1996	8290 Romantic Red	PR254+PR170	
26	INCC_007	Alfa Romeo	1990	130 Alfa Red	PR170	
27	INCC_001	Citroen	2004	KJF Rouge Ardant	PR170	
28	INCC_013	Fiat	1988	196 Vermelho Imola	PR170	
29	BKA_001	Renault	1998	713 Rouge Cerise	NA	

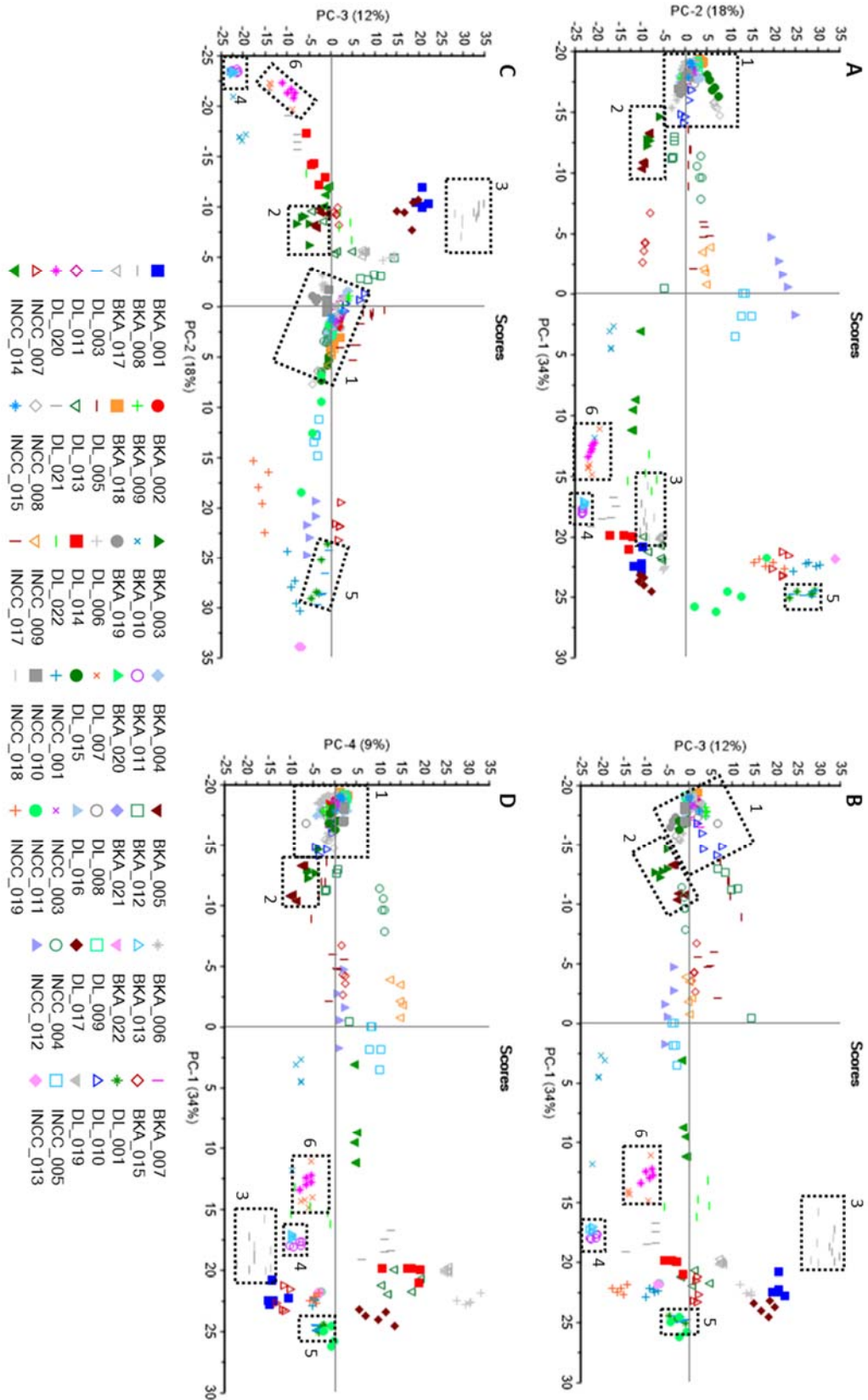


Figure 154 : Projections selon les trois premières composantes principales (A à C). Les scores de la quatrième composante principale (PC4), en fonction de PC1, sont représentés sur la figure D. Chaque spectre est représenté par un point de couleur et forme différente en fonction de l'échantillon duquel il provient. Les 6 groupes de spectres indifférenciés selon l'ensemble des composantes principales du modèle sont mis en évidence à l'aide de rectangles traits-tillés (groupes observés selon les dispersions des spectres).

Sur la base des groupes d'échantillons indifférencié décrit précédemment, un pouvoir discriminatoire de 84.98% peut être obtenu par l'observation par PCA des spectres Raman (488nm) des couches de couleur des systèmes de peintures de cette étude (215 paires non différenciées, pour un total de 54 échantillons). L'étude d'une PCA appliquée sur les données Raman de ces peintures automobiles permet donc une meilleure discrimination que la seule caractérisation en pigments (DP=75.7%). Ce pouvoir discriminatoire est néanmoins plus faible qu'une comparaison visuelle de tous les spectres (DP=91.1%). Une analyse en composante principale est donc un outil de visualisation des données permettant d'effectuer une discrimination importante entre des spectres Raman de peintures automobiles, sans pour autant éviter l'étape finale de comparaison visuelle permettant de confirmer ou d'infirmer les observations faites à l'aide de ces analyses exploratoires.

11.2.4 HCA

Une analyse par clustering hiérarchique (HCA) est effectuée subséquentement sur les scores produits par la PCA effectuée sur l'ensemble des spectres des échantillons analysés à l'aide d'un laser à 488nm. La représentation sous forme d'un dendrogramme des résultats de l'HCA permet en effet de visualiser les distances entre les répliques, ainsi que les distances entre échantillons, sur la même figure (Figure 155). Un seuil de distance (placé de façon subjective à des fins d'illustration) entre échantillons est indiqué par une ligne traits-tillés afin d'illustrer les différences d'intra et d'inter-variabilités.

L'intra-variabilité est limitée, la distance entre répliques étant proche de zéro, à l'exception des échantillons DL_017, DL_021, DL_022, INCC_007, INCC_011 et INCC_019, qui présentent une variabilité plus importante. Ces échantillons présentent en effet des distances plus importantes que le seuil au sein de leurs répliques, ce qui est confirmé par l'observation de la dispersion des spectres dans les projections de la PCA (Figure 154). Une distance relative de 0.73 (distance euclidienne carrée) peut être mesurée sur le dendrogramme (Figure 155) en considérant la distance maximale intra-échantillon pour l'ensemble de l'échantillonnage.

L'inter-variabilité est plus importante entre les échantillons, à l'exception des groupes d'échantillons:

- **DL_001 + DL_003 + INCC_013**
- **DL_007 + DL_020**
- **BKA_010 + BKA_011 + BKA_013**
- BKA_012 + DL_005 + DL_010
- **BKA_003 + BKA_005**
- **DL_008 + BKA_009 + DL_019**
- **BKA_004 + INCC_010 + BKA_007 + BKA_019 + BKA_006**
- **INCC_015 + DL_011 + BKA_002 + BKA_021 + INCC_003**
- **INCC_008 + DL_015 + BKA_018 + DL_009 + BKA_022 + DL_016 + BKA_020**

Ces groupes d'échantillons présentent des inter-variabilités bien plus faibles. En effet, ces échantillons présentent entre eux des distances moins importantes que le seuil indiqué sur la Figure 155, placé à une distance relative de 0.32. Ceci rejoint les conclusions effectuées lors de l'étude visuelle des dispersions des spectres au sein de l'espace des projections de la PCA, où les groupes d'échantillons notés en gras précédemment correspondent aux échantillons indifférenciés par l'étude de la PCA. Le dendrogramme permet finalement de confirmer ce qui a été observé sur l'analyse en composantes principales, à savoir que les séparations entre échantillons suivent majoritairement la logique des classes chimiques correspondant aux pigments caractérisés dans les peintures considérées.

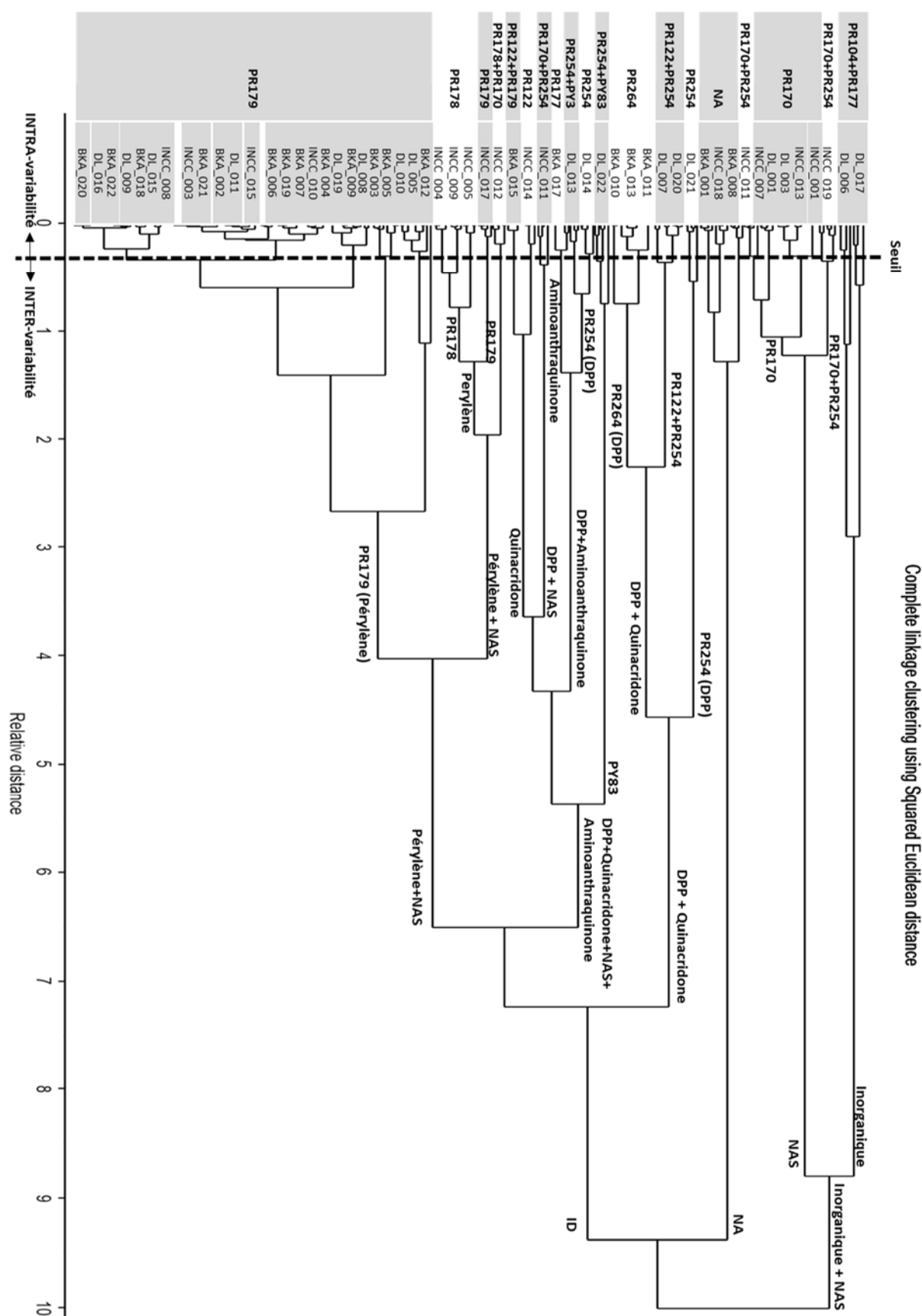


Figure 155 : Dendrogramme de l'HCA sur les scores de la PCA effectuée sur les 54 échantillons de cette étude, utilisant la méthode du voisin le plus éloigné (complete linkage) avec la distance euclidienne carrée comme mesure de distance. Les échantillons sont mis évidence en fonction des combinaisons des caractérisations en pigments. Les classes chimiques correspondantes sont notées sur chaque embranchement du dendrogramme.

12 CARACTÉRISATION DES DONNÉES FTIR

Les peintures automobiles rouges (54 systèmes de peintures), constituant l'échantillonnage analysé par spectroscopie Raman dans les précédents chapitres, sont également analysés par spectroscopie infrarouge (FTIR). Seule la couche de couleur des systèmes de peinture est analysée postérieurement à la préparation de l'échantillon par une coupe transversale (5 μ m) réalisée sur une inclusion de l'éclat de peinture dans une résine acrylique (Technovit 2000LC, Heraeus Kulzer). La coupe transversale est aplatie sur une lamelle microscopique avant son transfert sur une semi-cellule diamant pour son analyse en transmission sous le microscope couplé à l'instrument FTIR.

Les spectres sont caractérisés selon les pics représentatifs des molécules ou familles de molécules les plus fréquemment rencontrés dans l'analyse de peintures automobiles. Cette caractérisation se fonde sur des ouvrages de références (Caddy, 2001; Massonnet, 1996; Socrates, 2004) ainsi que sur les bases de données européennes d'EUCAP présentant des standards de résines principales, pigments et additifs présents dans l'industrie des peintures automobiles, ou plus généralement entrant dans la composition de peintures.

Cette nouvelle caractérisation permet d'évaluer l'apport de la spectroscopie Raman dans l'analyse des couches de couleur de systèmes de peintures automobiles, par une comparaison avec les données provenant de l'analyse par spectroscopie infrarouge. De plus, la complémentarité des deux techniques spectroscopiques pourra également être évaluée.

12.1 MÉTHODE INSTRUMENTALE

Les échantillons sont analysés à l'aide d'un spectromètre Thermo Nicolet 6700 FTIR, par transmission à travers une semi-cellule diamant (échantillon déposé sur une pastille de diamant) sur la platine du microscope couplé au spectromètre. L'objectif utilisé est un 32x Infinity Replachromat, le détecteur est de type tellurure de mercure-cadmium (MCT). La fenêtre de mesure est adaptée en fonction de l'épaisseur de la couche de couleur du système de peinture considéré (15-25 μ m x 50 μ m). 5 mesures par échantillons sont effectuées, afin de permettre une évaluation de la variabilité du signal le long d'une coupe transversale. Le domaine spectral est compris entre 3600 et 650 cm^{-1} , avec une résolution de 4 cm^{-1} . Le signal correspond à l'accumulation de 32 scans. Les spectres sont ensuite traités afin d'enlever la zone correspondant au dioxyde de carbone (par le remplacement des points de cette zone par une droite, entre 2250 et 2450 cm^{-1}). Les spectres sont ensuite prétraités à l'aide des mêmes algorithmes d'interpolation, traitement de ligne de base polynomiale et de normalisation (SNV), que ceux employés lors des analyses par spectroscopie Raman.

12.2 RÉSULTATS – INTERPRÉTATION DES SPECTRES FTIR

La caractérisation en résine principale des couches de couleur des peintures automobiles rouges est résumée dans le Tableau 30. Le type de résine additionnelle ainsi que la présence de sulfate de baryum en additif ou de pigments sont indiqués lorsqu'ils sont présents sur les spectres infrarouges.

Tableau 30 : Récapitulatif des types de composés caractéristiques sur la base du spectre FTIR de la couche de couleur des échantillons de peintures automobiles de cette thèse (54 échantillons) :

Echantillon\ Composition	RÉSINE PRINCIPALE				RÉSINE ADDITIONNELLE					ADDITIF BaSO ₄	PIGMENT	
	ALK IPH	PUR	ACR	ALK OPH	ALK IPH	ACR	ALK OPH	MEL	STY		PR179	PR254
BKA_001	X							X				
BKA_002		X		X							X	
BKA_003			X					X	X	X		
BKA_004			X					X	X	X		
BKA_005			X					X	X	X		
BKA_006			X					X	X		X	
BKA_007	X							X	X		X	
BKA_008	X							X				
BKA_009	X							X			X	
BKA_010		X										
BKA_011		X			X							
BKA_012	X							X			X	
BKA_013			X					X				
BKA_015	X							X				
BKA_017	X							X				
BKA_018	X							X			X	
BKA_019		X						X			X	
BKA_020	X							X			X	
BKA_021		X						X				
BKA_022	X							X			X	
DL_001	X							X				
DL_003	X							X				
DL_005	X							X			X	
DL_006				X				X				
DL_007			X					X	X			X
DL_008		X				X					X	
DL_009			X					X			X	
DL_010		X				X					X	
DL_011	X							X			X	
DL_013		X				X		X				X
DL_014		X			X				X			X
DL_015		X									X	
DL_016	X							X			X	
DL_017			X					X				
DL_019		X				X					X	
DL_020			X					X	X			X
DL_021		X										X
DL_022			X									X
INCC_001	X							X				
INCC_003	X							X			X	
INCC_004				X				X				
INCC_005				X				X				
INCC_007				X				X				X
INCC_008		X									X	
INCC_009				X				X				
INCC_010	X							X			X	
INCC_011			X					X	X			
INCC_012				X				X				
INCC_013				X				X				
INCC_014				X				X				
INCC_015	X							X			X	
INCC_017	X							X				
INCC_018				X				X		X		
INCC_019				X				X				X
Total	20	13	11	11	2	3	1	43	9	4	21	8

(ALK IPH = alkyde iso-phtalique, ALK OPH = alkyde ortho-phtalique, PUR = polyuréthane, ACR = acrylique, MEL = mélamine, STY = styrène)

Quatre groupes principaux se distinguent au sein des échantillons considérés, en fonction de la résine principale composant la peinture analysée (Figure 156). Le groupe formé par les peintures présentant une résine de type alkyde iso-phtalique représente environ 37% des échantillons analysés. Suivent ensuite les peintures ayant une résine principale de type polyuréthane (24%), acrylique (20%) et alkyde ortho-phtalique (20%). La présence de mélamine comme résine additionnelle est caractérisée dans une très large majorité d'échantillon (81%). Le pigment PR179 (Pérylène) est caractérisé dans une grande proportion d'échantillons (39%), alors que le pigment PR254 (Dicétopyrrolopyrrole, DPP) est présent dans la composition d'un nombre plus faible d'échantillons (15%). Finalement, du sulfate de baryum se retrouve dans un petit groupe d'échantillons, pour la plupart associé à une résine de type acrylique-mélamine-styrène. La présence d'autres pigments ou composés n'a pas été confirmée par la caractérisation effectuée à l'aide de la littérature et des bases de données à disposition.

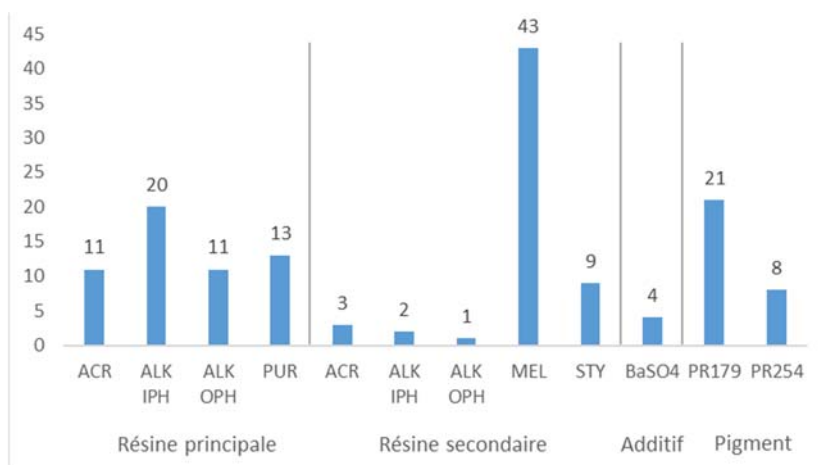


Figure 156 : Répartition des caractérisations infrarouges au sein de l'échantillonnage de peinture des 54 véhicules.

Lorsque l'on prend en considération les différentes combinaisons de résines principales, additionnelles et pigments ainsi que la présence ou l'absence de sulfate de baryum, 22 groupes de peintures peuvent être observés après cette caractérisation. Ces derniers sont représentés sur la Figure 157 en fonction du nombre d'échantillons les composants. Le plus grand groupe d'échantillons (20% de l'échantillonnage) est par exemple caractérisé par une résine de type alkyde iso-phtalique associée à une résine mélamine et au pigment PR179.

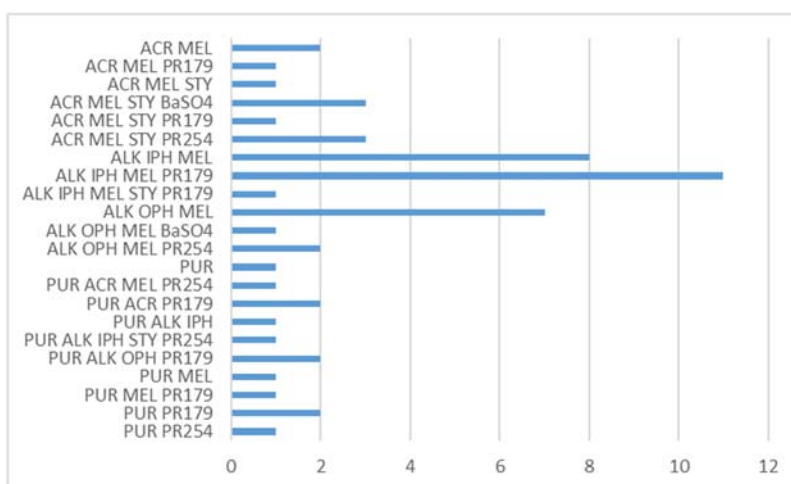


Figure 157 : Proportion d'échantillons en fonction de la combinaison des caractérisations infrarouges. 22 groupes (combinaisons) peuvent être distingués.

Cette caractérisation par les composés observés sur la base des spectres infrarouges permet ainsi un pouvoir discriminatoire entre les peintures de cet échantillonnage de 91.96% (115 paires d'échantillons non différenciés). Cette capacité à discriminer les échantillons de peintures de cette étude est plus importante que ce qui a pu être observé lors des analyses Raman 785nm (DP=73%) et 488nm (DP=75.7%), lorsque l'on considère uniquement la caractérisation en composés principaux.

Au sein de chacun des groupes observés précédemment, une comparaison visuelle de tous les spectres infrarouges permet de discriminer l'ensemble des échantillons de peintures à l'exception de 6 groupes présentant des spectres indifférenciés :

- | | |
|------------------------|-------------------------|
| 1) BKA_003 et BKA_005 | 4) INCC_009 et INCC_012 |
| 2) BKA_022 et INCC_010 | 5) DL_008 et DL_010 |
| 3) DL_001 et DL_003 | 6) DL_015 et INCC_008 |

Selon ces 6 groupes, l'analyse des données infrarouges par comparaison visuelle de tous les spectres admet un pouvoir discriminatoire de 99.58% (6 paires d'échantillons non différenciés). Il s'agit de la plus grande discrimination entre les 54 échantillons de peintures automobiles de cette recherche. En effet, les comparaisons visuelles des spectres Raman 785nm et 488nm présentaient respectivement des pouvoirs discriminatoires de 75.4% et 91.1%. Cela démontre une meilleure séparation entre les couches de couleur d'échantillons de peintures automobiles rouges lorsqu'elles sont analysées à l'aide de spectroscopie infrarouge, en comparaison avec des analyses de ces mêmes échantillons par spectroscopie Raman (pour les lasers 488nm et 785nm). Néanmoins, cela nécessite la comparaison deux-à-deux de l'ensemble des spectres des échantillons, ce qui peut s'avérer extrêmement fastidieux avec un grand nombre d'échantillons. Ce type de comparaison est d'ailleurs impensable dans un contexte opérationnel, où un spectre de référence doit être comparé à une base de données contenant des milliers d'échantillons.

Il est important de noter que les groupes indifférenciés par comparaisons visuelles de leurs spectres infrarouges comportent, pour une majorité, des systèmes de peinture provenant de véhicules de même marque, même code couleur et d'une même période de production, comme l'atteste le Tableau 31.

Tableau 31 : Propriétés des groupes d'échantillons non différenciés par une comparaison visuelle de chaque spectre infrarouge.

GROUPE	NOM ÉCHANTILLON	MARQUE	MODÈLE	ANNÉE	CODE COULEUR
1	BKA_003	Ford	?	2009	8RQ/Sangria Red
1	BKA_005	Ford	?	2009	8RQ/Sangria Red
2	BKA_022	Skoda	Felicia, Octavia	1997	9885/Hot Chilli Red
2	INCC_010	Skoda	Octavia	1998	9885/Hot Chilli Red
3	DL_001	Alfa Romeo	147	2003	130/Alfa Red
3	DL_003	Alfa Romeo	156	2002	130/Alfa Red
4	INCC_009	VW	Golf	1989	9321/Rot
4	INCC_012	Opel	Corsa	1992	630/Karminrot
5	DL_008	Mitsubishi	Galant	1997	R51/Flame Red
5	DL_010	Rover	214SI	1999	1217/Nightfire 2
6	DL_015	VW	Passat	1999	LB3Y/Colorado Red
6	INCC_008	VW	Golf	1998	LB3Y/Colorago Red

12.3 ANALYSE EXPLORATOIRE

L'ensemble des 270 spectres infrarouges de cette étude est étudié à l'aide d'une analyse en composantes principales (PCA) globale, afin de visualiser la structure des données provenant des couches de couleur des systèmes de peinture analysés. La même procédure de traitement du signal mise en place pour les données Raman est appliquée aux spectres infrarouges (interpolation, correction de ligne de base, normalisation SNV). Une étape supplémentaire de sélection de variables est effectuée avant d'être soumis aux algorithmes exploratoires. En effet, seuls les domaines compris entre $650\text{-}1'830\text{cm}^{-1}$ et $2'730\text{-}3'600\text{cm}^{-1}$ sont pris en considération, afin de conserver les zones informatives du spectre en limitant les domaines hautement variables en fonction de l'humidité ou de la teneur en CO_2 de l'environnement du laboratoire.

La Figure 158 résume le modèle PCA en montrant les projections des spectres FTIR selon les trois premières composantes principales (représentant 60% de la variance totale). La structure des données peut être mise en évidence selon plusieurs caractéristiques déterminées précédemment. Les spectres infrarouges sont donc présentés en fonction de la caractérisation des résines principales présentes dans la composition de la couche de peinture (Figure 158a-c), en fonction de l'ensemble de la caractérisation comprenant les résines principales et secondaires ainsi que les additifs présents (Figure 158d-f), ou encore en fonction de la marque du véhicule à l'origine de la mise en peinture (Figure 158g-i). Ces différentes représentations mettent en exergue la prépondérance de la résine principale dans la structure des données infrarouges selon ce modèle PCA. Aucune structure évidente liée uniquement à la marque du véhicule ne ressort de cette analyse exploratoire (Figure 158g-i). Ce type d'analyse exploratoire ne permet vraisemblablement pas de lier uniquement la marque de véhicule sur la base de l'analyse FTIR de la couche de couleur des systèmes de peintures automobiles.

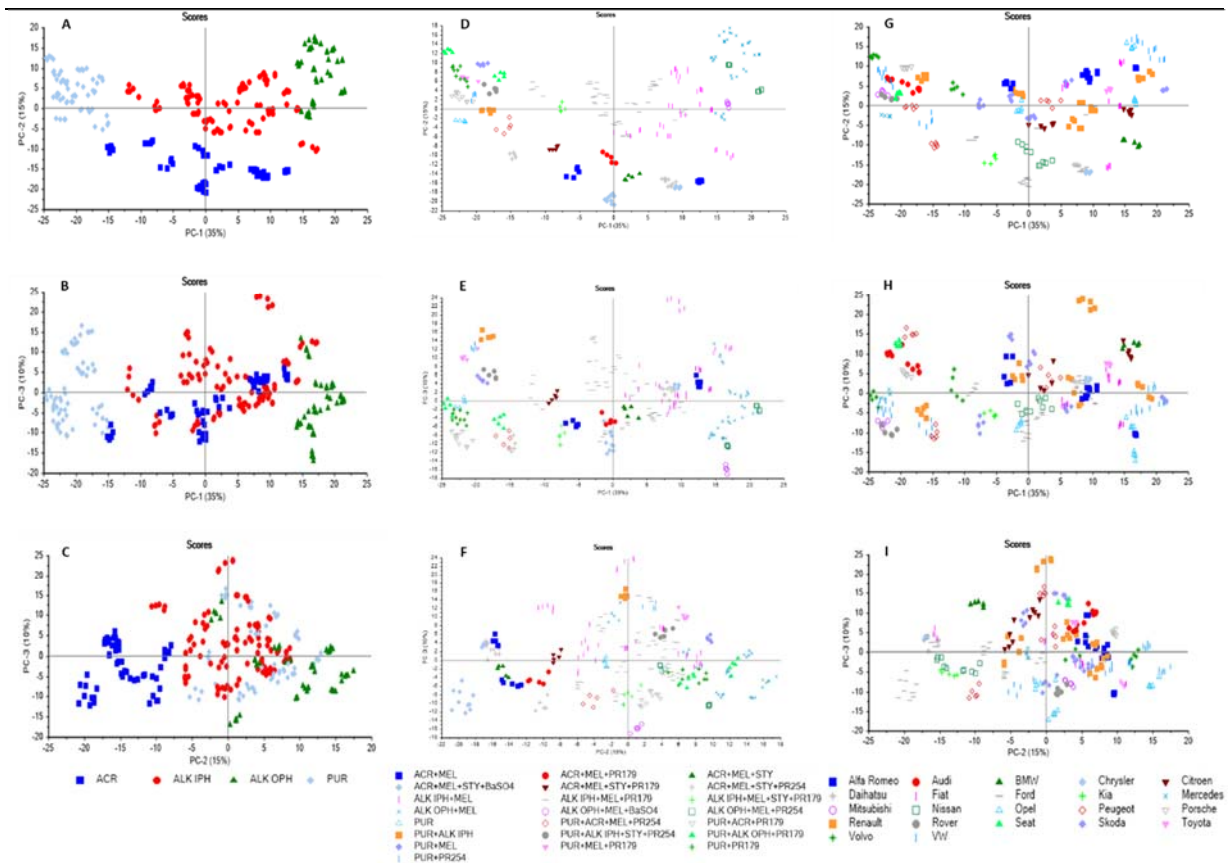


Figure 158 : Projections selon les trois premières composantes principales de tous les spectres FTIR, respectivement en fonction de la caractérisation de la composition en résine principale (A à C), en fonction de la caractérisation globale comprenant les résines principales et secondaires ainsi que les additifs(D à F) et finalement de la marque du véhicule à l'origine du système de peinture (G à I).

Les projections selon les types de résines principales entrant dans la composition des peintures automobiles analysées montrent quatre groupes importants de spectres répartis en fonction des deux premières composantes principales du modèle PCA, qui représentent 50% de la variance totale de l'échantillonnage (Figure 159).

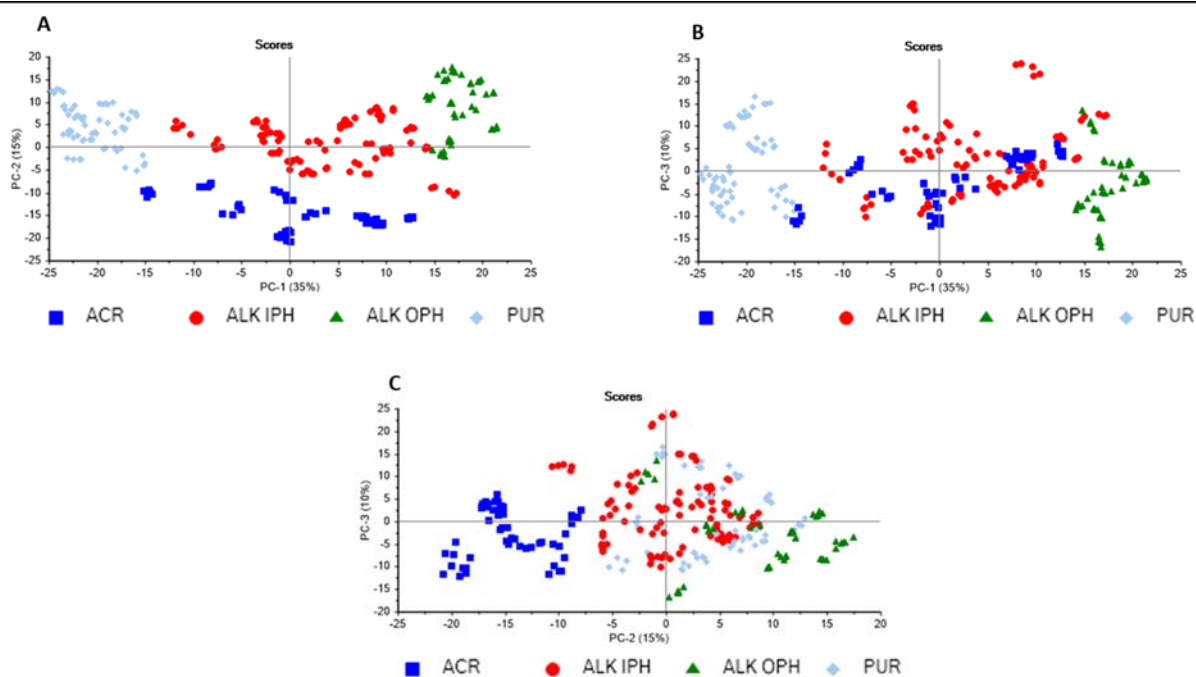


Figure 159 : Projections selon les trois premières composantes principales (A à C) de l'ensemble des spectres FTIR. Les spectres sont représentés à l'aide de couleurs et formes différentes en fonction des résines principales caractérisées sur les spectres.

L'étude des poids (loadings) de la première composante principale (PC1, Figure 161a) permet effectivement de mettre en évidence l'influence des valeurs négatives par des pics caractéristiques de résines polyuréthanes, et l'influence des valeurs positives par des nombres d'onde caractéristiques de résines alkydes de types iso- et ortho-phtaliques. La seconde composante principale est majoritairement influencée par le signal des résines acryliques d'une part (valeurs négatives), et d'autre part par le signal correspondant aux résines alkydes et polyuréthanes (Figure 161b). La troisième composante principale est majoritairement liée aux résines alkydes, iso- et ortho-phtaliques (Figure 161c).

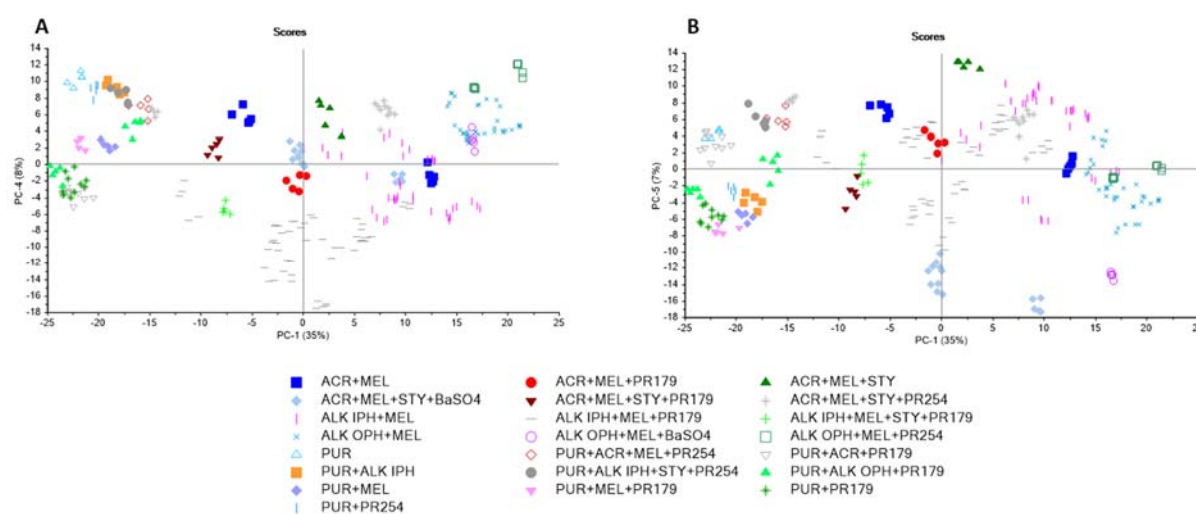


Figure 160 : Projections selon la quatrième (A) et cinquième (B) composantes principales de l'ensemble des spectres FTIR. Les spectres sont représentés à l'aide de couleurs et formes différentes en fonction de la combinaison d'information apportée par la caractérisation des spectres (résines principales, secondaires, pigments et additifs).

En considérant la quatrième composante principale (Figure 160a), il est possible d'observer une structure des données en fonction d'une séparation entre les résines alkydes ortho-phtaliques (valeurs positives) et les résines alkydes iso-phtaliques (valeurs négatives), ainsi qu'entre les pigments PR254 (valeurs positives) et PR179 (valeurs négatives). Cela est confirmé par l'étude des poids correspondants à cette composante principale (Figure 161d). Finalement, la cinquième composante principale (Figure 160b) est essentiellement influencée par des pics caractéristiques indiquant la présence de sulfate de baryum comme matière de charge (Figure 161e). Les échantillons présentant cet additif sont ainsi séparés (valeurs négatives) des autres lors d'une projection selon la cinquième composante principale (Figure 160b).

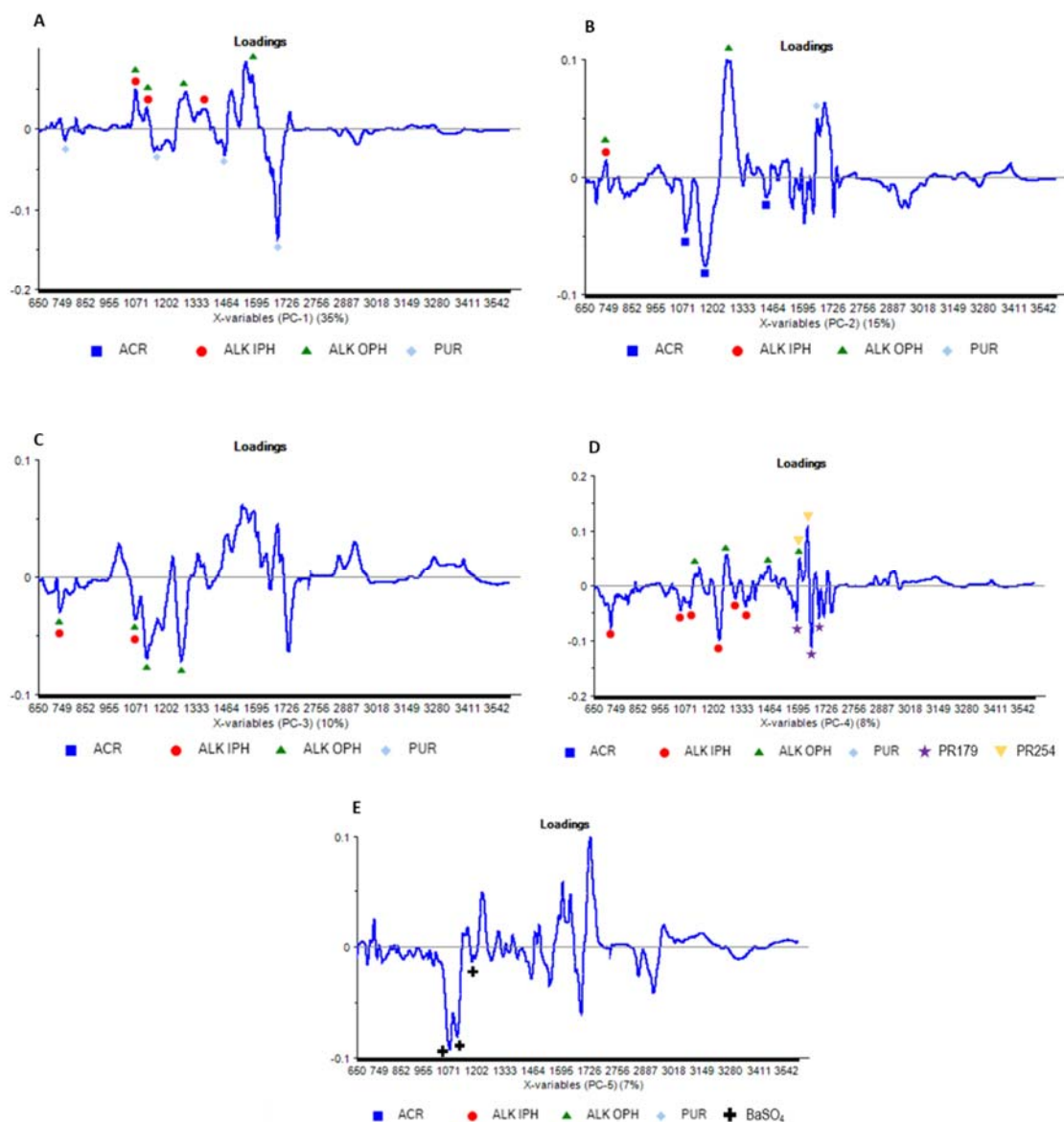


Figure 161 : Poids (loadings) des cinq premières composantes principales (A à E, respectivement) du modèle PCA sur les données infrarouges. Les nombres d'ondes correspondant à des pics distinctifs des résines, pigments et additifs caractérisés sont mis en évidence à l'aide de différentes formes et couleurs.

Cette analyse en composantes principales permet de mettre en évidence les mêmes groupes majoritaires que ceux mis en exergue par leur caractérisation en résine principale. Les 4 groupes de résines principales sont en effet représentés sur les scores de la PCA (Figure 159).

L'étude des premières composantes principales de cette PCA permet de déduire les groupes principaux des spectres FTIR des couches de couleur de peintures automobiles analysés. Le lien de ces structures avec l'information chimique données par les résines principales présentes est confirmé par l'étude des poids des composantes principales considérées. Les mêmes groupes principaux peuvent être déduits par rapport à ceux décrits par l'analyse visuelle des spectres FTIR. Cette analyse exploratoire permet donc d'obtenir une information similaire à l'aide des projections selon les premières composantes principales.

L'observation des projections du modèle en tenant compte uniquement de l'échantillon duquel sont issus les spectres infrarouges, permet de définir des groupes de spectres indifférenciés en fonction de la dispersion de leurs scores dans les projections de la PCA (Figure 162). De cette façon, les groupes observés dépendent uniquement du recouvrement des dispersions des spectres représentés dans le nouvel espace créé par la PCA. Les échantillons présentant des spectres se recoupant avec d'autres, selon les sept premières composantes principales, sont considérés comme indifférenciés dans cet espace.

En procédant de la sorte, 49 groupes peuvent être distingués par l'observation des scores du modèle (Tableau 32). A titre d'exemple, la dispersion des spectres de l'échantillon "BKA_018", par exemple, se chevauche avec les dispersions des spectres des "INCC_001" et "BKA_022" sur les projections selon les trois premières composantes principales. Or, l'observation selon la quatrième composante principale (PC4) permet de faire une nette différence entre ces trois échantillons (Figure 162d).

Les spectres de 10 échantillons ne peuvent pas être séparés des autres et forment cinq groupes d'échantillons indifférenciés, mis en évidence dans la partie supérieure du Tableau 32 et par des traits-tillés sur la Figure 162.

Tableau 32 : Propriétés des groupes d'échantillons non différenciés par observation des dispersions des spectres infrarouges dans les projections données par PCA.

GRUPE	ECHANTILLON	MARQUE	ANNÉE	CODE COULEUR	FTIR	
1	DL_015	VW	1999	LB3Y Colorado Red	PUR+PR179	Groupes indifférenciés
	INCC_008	VW	1998	LB3Y Colorado Red	PUR+PR179	
2	DL_008	Mitsubishi	1997	R51 Flame Red	PUR+ACR+PR179	
	DL_010	Rover	1999	1217 Nightfire Red	PUR+ACR+PR179	
3	BKA_003	Ford	2009	8RQ Sangria Red	ACR+MEL+STY+BaSO4	
	BKA_005	Ford	2009	8RQ Sangria Red	ACR+MEL+STY+BaSO4	
4	DL_001	Alfa Romeo	2003	130 Alfa Red	ALK IPH+MEL	
	DL_003	Alfa Romeo	2002	130 Alfa Red	ALK IPH+MEL	
5	INCC_009	VW	1989	9321 Rot	ALK OPH+MEL	
	INCC_012	Opel	1992	630 Karmin Rot	ALK OPH+MEL	
6	DL_017	Fiat	1999	172 Rosso Andaluso	ACR+MEL	Groupes individuels
7	BKA_013	Kia	2012	AA1 Infrared 2	ACR+MEL	
8	DL_009	Nissan	1998	AP0 Cinnabar Red	ACR+MEL+PR179	
9	INCC_011	Nissan	1997	AR2 Active Red	ACR+MEL+STY	
10	BKA_004	Chrysler	1995	KRC Radiant Fire	ACR+MEL+STY+BaSO4	
11	BKA_006	Ford	2011	BRREWTA Red Candy	ACR+MEL+STY+PR179	
12	DL_007	Daihatsu	2003	R29 Red	ACR+MEL+STY+PR254	
13	DL_020	Ford	1999	EZ Rio Red	ACR+MEL+STY+PR254	
14	DL_022	Peugeot	1990	EKG Rouge Ecarlate	ACR+MEL+STY+PR254	
15	BKA_008	Fiat	2011	705 Magenta Red	ALK IPH+MEL	
16	BKA_015	BMW	1994	286 Colorado Red	ALK IPH+MEL	
17	INCC_001	Citroen	2004	KJF Rouge Ardant	ALK IPH+MEL	
18	BKA_017	Renault	2000	B76 Rouge de Feu	ALK IPH+MEL	
19	INCC_017	Toyota	1993	3E6 Red	ALK IPH+MEL	
20	BKA_001	Renault	1998	713 Rouge Cerise	ALK IPH+MEL	
21	BKA_009	Skoda	1997	9880 Rot Solitaire	ALK IPH+MEL+PR179	
22	BKA_012	Ford	2007	4SVE Deep Rosso	ALK IPH+MEL+PR179	
23	BKA_018	Ford	1999	XSC2761 Pepper Red	ALK IPH+MEL+PR179	
24	BKA_020	Fiat	1993	121 Rosso Etna	ALK IPH+MEL+PR179	
25	BKA_022	Skoda	1997	9885 HotChilli Red	ALK IPH+MEL+PR179	
26	DL_005	Renault	1998	783 Rouge Nacre	ALK IPH+MEL+PR179	
27	DL_011	Volvo	1999	322 Flame Red	ALK IPH+MEL+PR179	
28	DL_016	Peugeot	1998	EKM Rouge Marquise	ALK IPH+MEL+PR179	
29	INCC_003	Alfa Romeo	1998	195A Rosso Proteo	ALK IPH+MEL+PR179	
30	INCC_010	Skoda	1998	9885 HotChilli Red	ALK IPH+MEL+PR179	
31	INCC_015	Opel	1993	549 Marseillerot	ALK IPH+MEL+PR179	
32	BKA_007	Skoda	2001	F3V Sensual Red	ALK IPH+MEL+STY+PR179	
33	DL_006	Renault	1991	727 Rouge Vif	ALK OPH+MEL	
34	INCC_014	Citroen	1993	EJV Rouge Mandarin	ALK OPH+MEL	
35	INCC_013	Fiat	1988	196 Vermelho Imola	ALK OPH+MEL	
36	INCC_004	VW	1994	9310 Tornado Red	ALK OPH+MEL	
37	INCC_005	VW	1989	9321 Rot	ALK OPH+MEL	
38	INCC_018	Opel	1992	567 Toskana Rot	ALK OPH+MEL+BaSO4	
39	INCC_007	Alfa Romeo	1990	130 Alfa Red	ALK OPH+MEL+PR254	
40	INCC_019	Skoda	1996	8290 Romantic Red	ALK OPH+MEL+PR254	
41	BKA_010	Mercedes	2006	3594 Blaze Red	PUR	
42	DL_013	VW	2001	LP3G Flash Red	PUR+ACR+MEL+PR254	
43	BKA_011	Peugeot	2012	EPY Rouge Rubi	PUR+ALK IPH	
44	DL_014	Audi	1997	LY3D Tornado Red	PUR+ALK IPH+STY+PR254	
45	BKA_002	Volvo	2007	478 Rouge Erable	PUR+ALK OPH+PR179	
46	DL_019	Renault	2002	B76 Rouge de Feu	PUR+ALK OPH+PR179	
47	BKA_021	Porsche	2014	8L1 Amaranthrot	PUR+MEL	
48	BKA_019	Audi	2006	Z3F Granatrot	PUR+MEL+PR179	
49	DL_021	Seat	2013	9M9M Rojo Emocion	PUR+PR254	

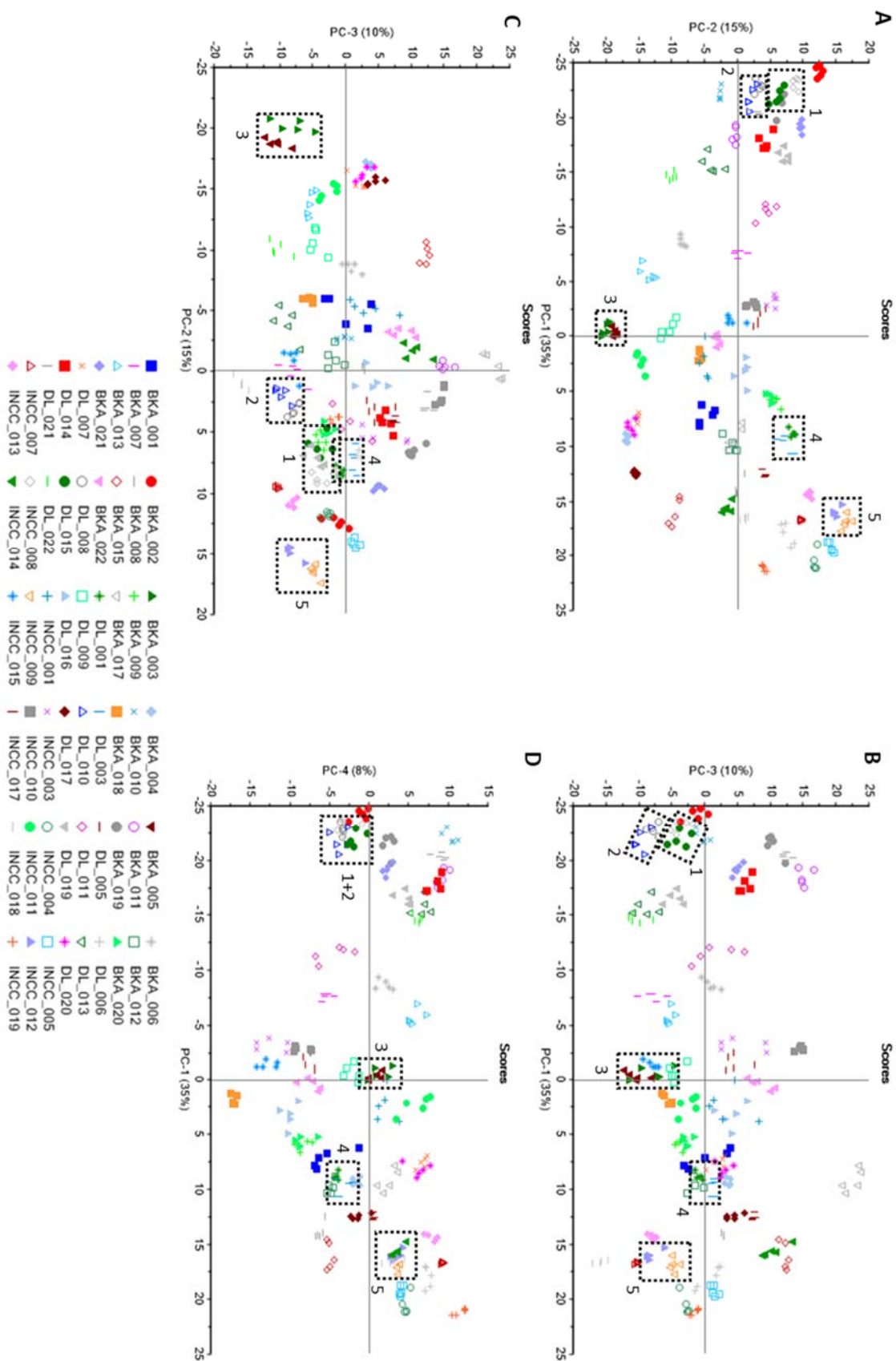


Figure 162 : Projections selon les trois premières composantes principales (A à C). Les scores de la quatrième composante principale (PC4), en fonction de PC1, sont représentés sur la figure D. Chaque spectre est représenté par un point de couleur et forme différente en fonction de l'échantillon duquel il provient. Les 5 groupes de spectres indifférenciés selon l'ensemble des composantes principales du modèle sont mis en évidence à l'aide de rectangles traits-tillés (groupes observés selon les dispersions des spectres).

Ces groupes de spectres infrarouges non différenciés définis sur la base d'une analyse en composantes principales correspondent aux groupes définis par comparaisons visuelles de tous les spectres deux-à-deux, à l'exception du groupe visuel formé par les échantillons "INCC_010" et "BKA_022". L'étude détaillée des spectres de ces échantillons permet de comprendre la différenciation observée sur les projections de l'analyse en composantes principales. En effet, la Figure 163 montre la région "fingerprint" des spectres provenant des échantillons en question. La différence d'intensités relatives des pics présents à 1005 et 1075 cm^{-1} (indiqués par des flèches noires) peuvent expliquer la distinction entre ces deux échantillons lors de leurs projections dans l'espace des scores de la PCA. Bien que cette différence n'ait pas été relevée lors de la comparaison visuelle, la répétabilité des différences d'intensités relatives permet en effet de différencier ces deux échantillons. Cette analyse en composantes principales a donc permis de détecter une erreur d'appréciation lors de la comparaison visuelle de tous les spectres.

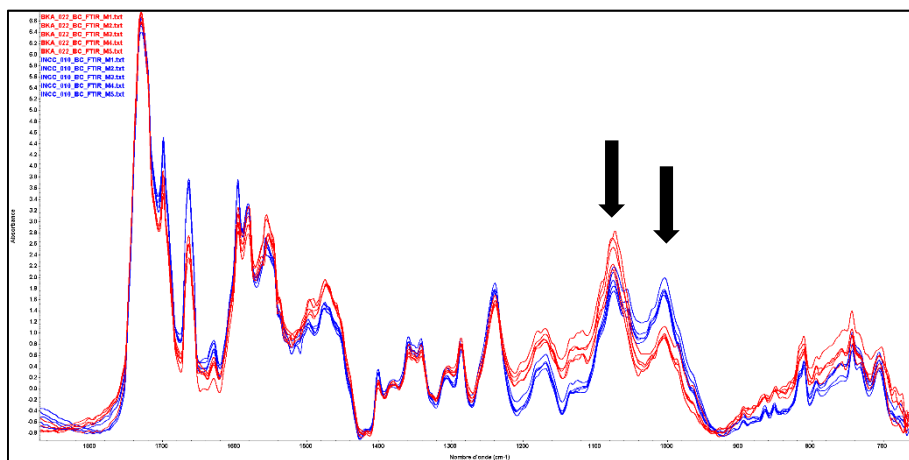


Figure 163 : Spectres FTIR des couches de couleur des échantillons BKA_022 (en rouge) et INCC_010 (en bleu). Seule la région "fingerprint" est représentée afin de mettre en évidence les légères différences d'intensités relatives, marquées de flèches noires

12.3.1 HCA

Une analyse par clustering hiérarchique (HCA) est effectuée subséquentement sur les scores produits par la PCA. La représentation sous forme d'un dendrogramme des résultats de l'HCA permet en effet de visualiser les distances entre les répliques, ainsi que les distances entre échantillons, sur la même figure (Figure 164). Un seuil de distance (placé de façon subjective à des fins d'illustration) entre échantillons est indiqué par une ligne traits-tillés afin d'illustrer les différences d'intra et d'inter-variabilités.

L'intra-variabilité est limitée, la distance entre répliques étant proche de zéro, à l'exception des échantillons BKA_001, DL_005, DL_011, DL_016, INCC_001 et INCC_003, qui présentent une variabilité plus importante. Ces échantillons présentent en effet des distances plus importantes que le seuil au sein de leurs répliques, ce qui est confirmé par l'observation de la dispersion des spectres dans les projections de la PCA (Figure 162). Une distance relative de 0.41 (distance euclidienne carrée) peut être mesurée sur le dendrogramme (Figure 164) en considérant la distance maximale intra-échantillon (entre répliques) pour l'ensemble de l'échantillonnage.

L'inter-variabilité est plus importante entre les échantillons, à l'exception des couples d'échantillons suivants:

- BKA_003+BKA_005
- DL_001+DL_003
- DL_008+DL_010
- DL_015+INCC_008
- INCC_009+INCC_012

Ces groupes présentent des inter-variabilités bien plus faibles. En effet, ces échantillons présentent entre eux des distances moins importantes que le seuil indiqué sur la Figure 164, placé à une distance relative de 0.24 (distance euclidienne carrée). Ceci rejoint les conclusions effectuées lors de l'étude visuelle des dispersions des spectres au sein de l'espace des projections de la PCA, où ces mêmes groupes d'échantillons n'ont pu être différenciés.

Le dendrogramme (Figure 164) permet finalement de confirmer ce qui a été observé sur l'analyse en composantes principales, à savoir que les séparations entre échantillons suivent la logique des classes chimiques correspondant aux résines, pigments et additifs présents dans les peintures considérées. Les résines acryliques et polyuréthanes sont en effet séparées (majoritairement) des résines alkydes. De plus faibles distances séparent ensuite les échantillons en fonction de la présence de pigments et d'additifs.

Sur la base des cinq groupes d'échantillons non différenciés, un pouvoir discriminatoire de 99.65% peut être obtenu par l'observation par PCA et HCA des spectres FTIR des couches de couleur des systèmes de peintures de cette étude (5 paires non différenciées, pour un total de 54 échantillons). L'étude d'une PCA appliquée sur les données infrarouges de ces peintures automobiles permet donc une discrimination comparable à une comparaison visuelle de tous les spectres (DP=99.65%, en prenant en compte l'erreur d'appréciation relevée ci-dessus). Une analyse en composante principale, pouvant être associée à une HCA, est donc un outil de visualisation des données permettant d'effectuer une discrimination importante entre des spectres FTIR de peintures automobiles, sans pour autant éviter l'étape finale de comparaison visuelle permettant de confirmer ou d'infirmer les observations faites à l'aide de ces analyses exploratoires.

La structure globale de tous les échantillons observés selon cette analyse en composantes principales ne permet pas de mettre en évidence un lien direct avec uniquement les marques de véhicules à l'origine des différentes mises en peinture. L'interprétation des structures observées permet néanmoins de mettre en évidence les types de résines principales, pigments et additifs, représentant une majorité de la variance totale des données analysées. Ces échantillons de peintures automobiles rouges se distinguent donc principalement sur la caractérisation des types de composés majoritaires présents sur les spectres infrarouges de la couche de couleur des systèmes de peinture. Le fait de ne pas observer des groupes d'échantillon basés sur la seule propriété de la marque des véhicules à l'origine des peintures, bien que basée sur un nombre restreint d'échantillons et uniquement sur la couche de couleur, est d'autant plus surprenante que les requêtes effectuées sur la base de données européenne (EUCAP) permettent de donner une information d'enquête sur les marques potentielles, comme unique propriété, d'un véhicule en fonction d'un spectre FTIR. Cela est d'ailleurs confirmé par les tests annuels de compétence organisés par le réseau européen des laboratoires forensiques (ENFSI, paint and glass working group) qui réclament une liste de marques de véhicules potentiels comme unique propriété à fournir dans les résultats après analyses de spectres infrarouges de peintures suivies de requêtes dans les bases de données d'EUCAP.

Le système de recherche de véhicule inconnu utilisé en Amérique du Nord (Paint Data Query, PDQ) prévoit une étape préliminaire réclamant à l'utilisateur de coder la couche de peinture considérée en fonction de la séquence du système de peinture ainsi qu'en fonction des résines principales et additifs caractérisés sur le spectre FTIR de question. La base de données permet ensuite de filtrer les spectres infrarouges à comparer en fonction de cette première étape de codification, comme cela est explicité précédemment concernant la base de données PDQ. Ainsi, une nouvelle série d'analyses exploratoires est réalisée sur les données de cette recherche, pour chaque classe de résines principales caractérisées auparavant, afin d'en étudier la structure après cette étape de classification.

Le groupe d'échantillons caractérisés par une résine principale de type alkyde iso-phthalique (ALK IPH) est soumis à une analyse en composantes principales propre, afin d'explorer la structure des données au sein des peintures comprenant le même type de résine. Les résultats de cette analyse exploratoire sont illustrés sur la Figure 165 qui représente des projections des échantillons de peintures de type alkyde iso-phthalique selon les trois premières composantes principales du modèle PCA, représentant 63% de la variance totale.

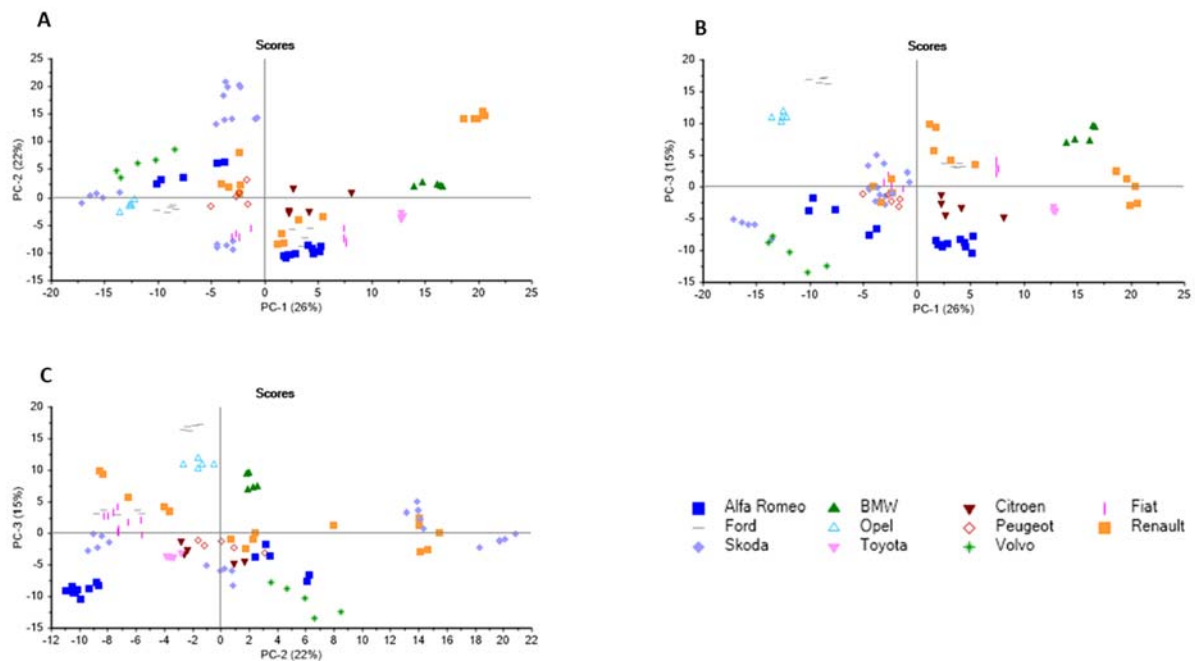


Figure 165 : Projections selon les trois premières composantes principales (A à C) des spectres FTIR des échantillons caractérisés par une résine principale de type ALK IPH. Les spectres sont représentés à l'aide de couleurs et formes différentes en fonction des marques de véhicules à l'origine des différentes mises en peinture.

En prenant en considération les projections selon les sept premières composantes principales, représentant 84% de la variance totale de cet échantillonnage (ALK IPH uniquement), il est possible d'observer des groupes d'échantillons non différenciés. L'observation des projections du modèle en tenant compte uniquement de la marque du véhicule à l'origine des mises en peinture analysées, permet de définir des groupes de marques (et donc de spectres) indifférenciées en fonction de la dispersion de leurs scores dans les projections de la PCA (Figure 165). De cette façon, les groupes observés dépendent uniquement du recoupement des dispersions des spectres représentés dans le nouvel espace créé par la PCA. Les marques de véhicules présentant des spectres se recoupant avec d'autres, selon les sept premières composantes principales, sont considérées comme indifférenciées dans cet espace. En procédant de la sorte, 10 groupes sur les 11 marques peuvent être distingués par l'observation des scores du modèle. A titre d'exemple, les échantillons de la marque Alfa Romeo sont non différenciés d'un grand nombre d'autres marques (Volvo, Skoda, Renault, Opel, Fiat, Ford, Peugeot et Citroën) lorsque l'on observe la projection selon les deux premières composantes principales (Figure 165a). Or la projection selon la troisième composante principale (Figure 165b) permet de distinguer les échantillons provenant de véhicules Alfa Romeo de toutes les autres marques de cet échantillonnage. Finalement, seules deux marques de véhicules ne peuvent être distinguées, à savoir : Fiat et Renault.

Le groupe d'échantillons caractérisés par une résine principale de type alkyde ortho-phthalique (ALK OPH) est également soumis à une analyse en composantes principales propre, afin d'explorer la structure des données au sein des peintures comprenant le même type de résine. Les résultats de cette analyse exploratoire sont illustrés sur la Figure 166 qui représente des projections des échantillons de peintures de type alkyde ortho-phthalique selon les trois premières composantes principales du modèle PCA, représentant 72% de la variance totale.

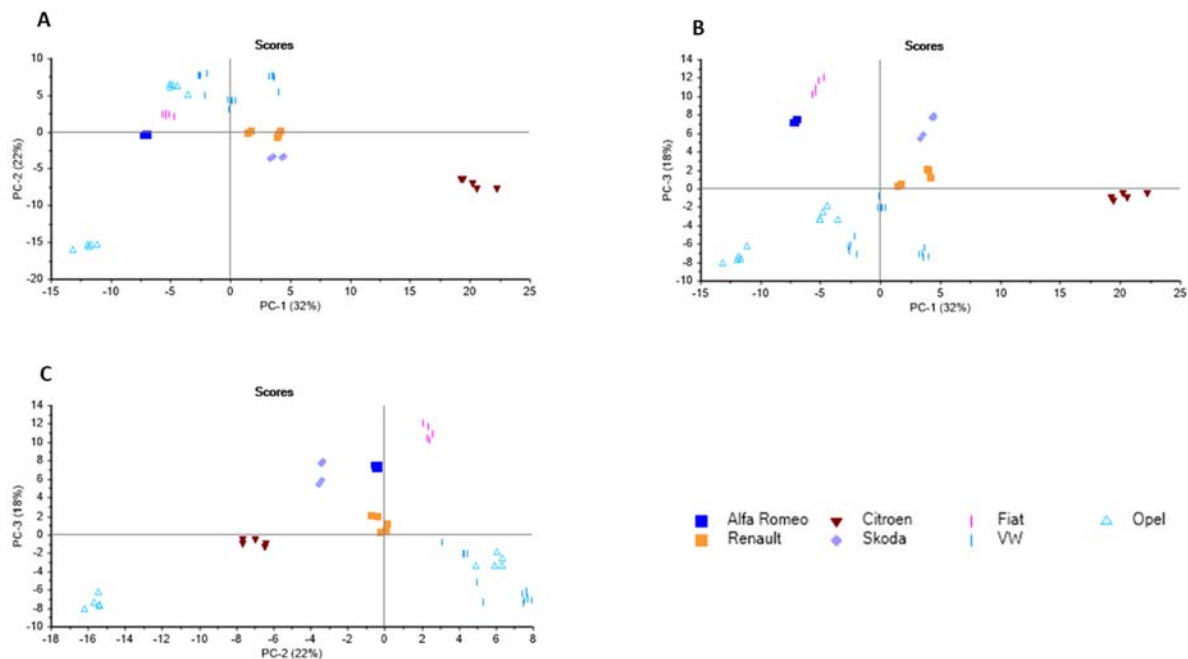


Figure 166 : Projections selon les trois premières composantes principales (A à C) des spectres FTIR des échantillons caractérisés par une résine principale de type ALK OPH. Les spectres sont représentés à l'aide de couleurs et formes différentes en fonction des marques de véhicules à l'origine des différentes mises en peinture.

En prenant en considération les projections selon les sept premières composantes principales, représentant 94% de la variance totale de cet échantillonnage (ALK OPH uniquement), il est possible d'observer des groupes d'échantillons non différenciés. L'observation des projections du modèle en tenant compte uniquement de la marque du véhicule à l'origine des mises en peinture analysées, permet de définir des groupes de marques (et donc de spectres) indifférenciées en fonction de la dispersion de leurs scores dans les projections de la PCA (Figure 166). De cette façon, les groupes observés dépendent uniquement du recouvrement des dispersions des spectres représentés dans le nouvel espace créé par la PCA. Les marques de véhicules présentant des spectres se recoupant avec d'autres, selon les sept premières composantes principales, sont considérées comme indifférenciées dans cet espace. En procédant de la sorte, toutes les marques représentées dans cet échantillonnage (7 marques) peuvent être distinguées par l'observation des scores du modèle.

Le groupe d'échantillons caractérisés par une résine principale de type acrylique (ACR) est soumis à une analyse en composantes principales propre, afin d'explorer la structure des données au sein des peintures comprenant le même type de résine. Les résultats de cette analyse exploratoire sont illustrés sur la Figure 167 qui représente des projections des échantillons de peintures de type acrylique selon les trois premières composantes principales du modèle PCA, représentant 69% de la variance totale.

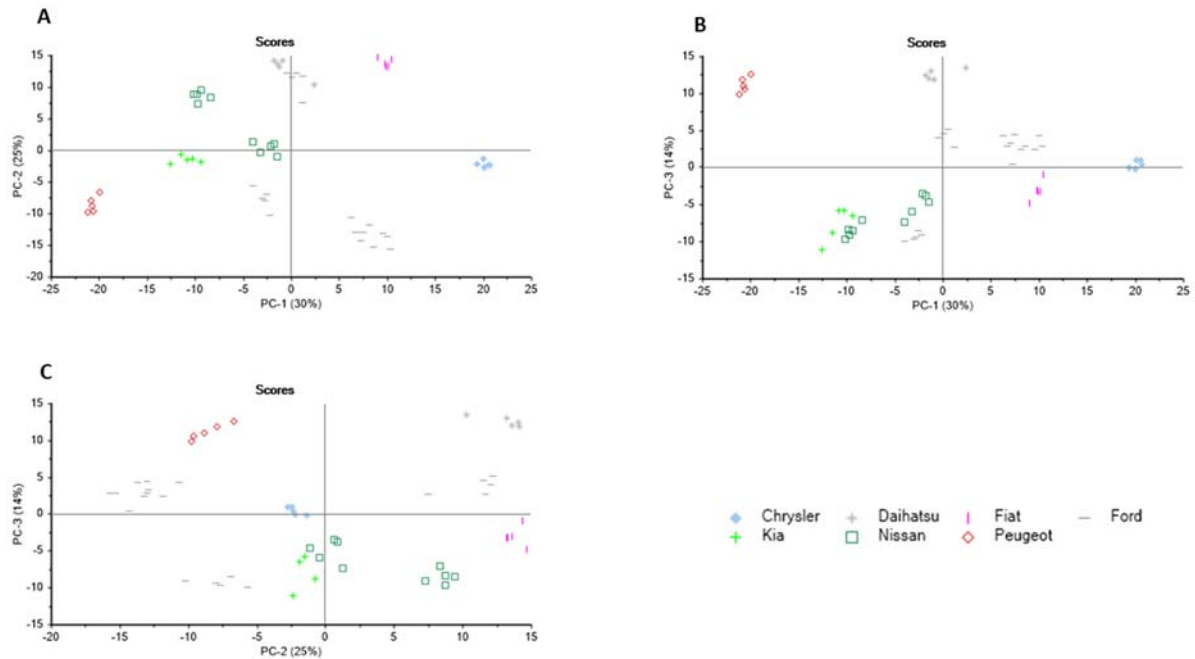


Figure 167 : Projections selon les trois premières composantes principales (A à C) des spectres FTIR des échantillons caractérisés par une résine principale de type ACR. Les spectres sont représentés à l'aide de couleurs et formes différentes en fonction des marques de véhicules à l'origine des différentes mises en peinture.

En prenant en considération les projections selon les sept premières composantes principales, représentant 92% de la variance totale de cet échantillonnage (ACR uniquement), il est possible d'observer des groupes d'échantillons non différenciés. L'observation des projections du modèle en tenant compte uniquement de la marque du véhicule à l'origine des mises en peinture analysées, permet de définir des groupes de marques (et donc de spectres) indifférenciées en fonction de la dispersion de leurs scores dans les projections de la PCA (Figure 167). De cette façon, les groupes observés dépendent uniquement du recouvrement des dispersions des spectres représentés dans le nouvel espace créé par la PCA. Les marques de véhicules présentant des spectres se recoupant avec d'autres, selon les sept premières composantes principales, sont considérées comme indifférenciées dans cet espace. En procédant de la sorte, toutes les marques représentées dans cet échantillonnage (7 marques) peuvent être distinguées par l'observation des scores du modèle.

Le groupe d'échantillons caractérisés par une résine principale de type polyuréthane (PUR) est également soumis à une analyse en composantes principales propre, afin d'explorer la structure des données au sein des peintures comprenant le même type de résine. Les résultats de cette analyse exploratoire sont illustrés sur la Figure 168 qui représente des projections des échantillons de peintures de type polyuréthane selon les trois premières composantes principales du modèle PCA, représentant 68% de la variance totale.

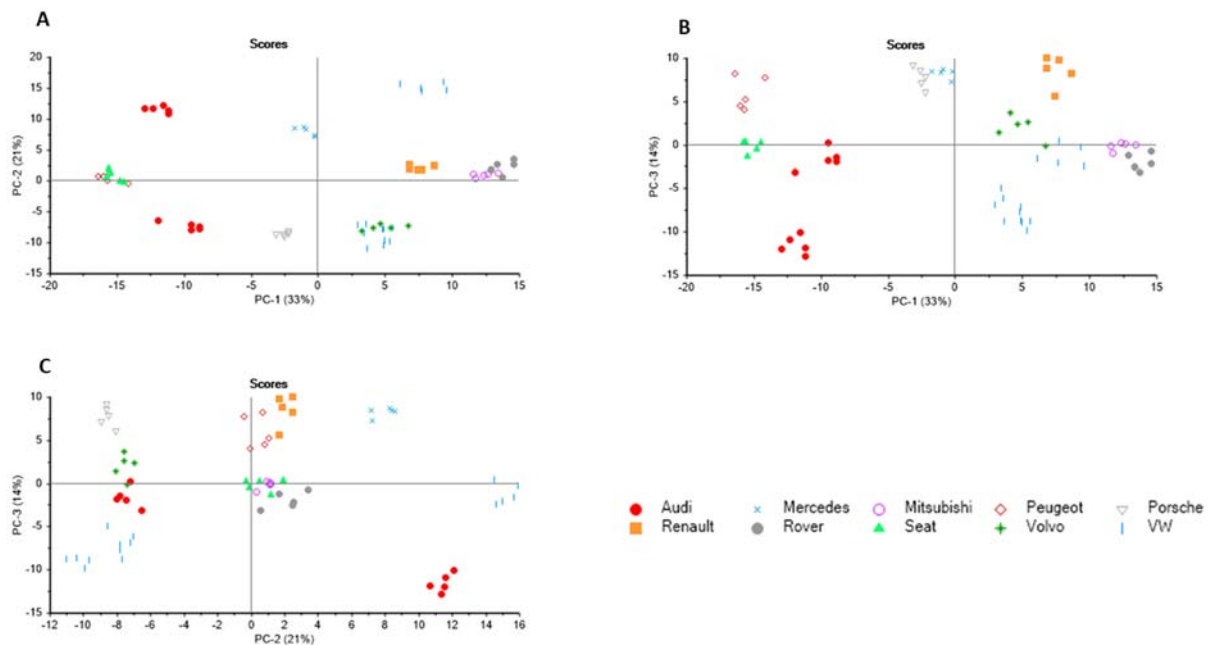


Figure 168 : Projections selon les trois premières composantes principales (A à C) des spectres FTIR des échantillons caractérisés par une résine principale de type PUR. Les spectres sont représentés à l'aide de couleurs et formes différentes en fonction des marques de véhicules à l'origine des différentes mises en peinture.

En prenant en considération les projections selon les sept premières composantes principales, représentant 91% de la variance totale de cet échantillonnage (PUR uniquement), il est possible d'observer des groupes d'échantillons non différenciés. L'observation des projections du modèle en tenant compte uniquement de la marque du véhicule à l'origine des mises en peinture analysées, permet de définir des groupes de marques (et donc de spectres) indifférenciées en fonction de la dispersion de leurs scores dans les projections de la PCA (Figure 168). De cette façon, les groupes observés dépendent uniquement du recouvrement des dispersions des spectres représentés dans le nouvel espace créé par la PCA. Les marques de véhicules présentant des spectres se recoupant avec d'autres, selon les sept premières composantes principales, sont considérées comme indifférenciées dans cet espace. En procédant de la sorte, 9 groupes sur les 10 marques peuvent être distingués par l'observation des scores du modèle. A titre d'exemple, les échantillons de la marque Seat sont non différenciés des spectres provenant de véhicules Peugeot lorsque l'on observe la projection selon les deux premières composantes principales (Figure 168a). Or la projection selon la troisième composante principale (Figure 168b) permet de distinguer les échantillons provenant de véhicules de ces deux marques. Finalement, seules deux marques de véhicules ne peuvent être distinguées, à savoir : Mitsubishi et Rover.

Les distinctions en fonction des constructeurs automobiles présentées précédemment sont à considérer avec précaution. Effectivement, le nombre d'échantillons utilisés dans cette étude est restreint, d'autant plus si l'on considère le nombre d'échantillon par marque de véhicule. Il n'est dès lors pas exclu que les séparations observées soient davantage liées aux différences entre échantillons qu'à des disparités entre constructeurs. De plus, l'étude des poids des différentes composantes principales met en exergue une structure des données en fonction, majoritairement, des types de résines. Le lien entre l'information chimique donnée par les spectres infrarouges des couches de couleur des systèmes de peinture et les constructeurs automobiles ne peut être confirmé dans le cadre de l'échantillonnage de cette recherche. Néanmoins, la méthodologie appliquée à cet échantillonnage permet d'explorer la structure des données infrarouges en mettant en évidence les différentes combinaisons d'informations chimiques. Il semble dès lors important d'étudier à plus large échelle la structure des grandes bases de données internationales afin d'explorer un éventuel lien entre constructeurs automobiles et l'information chimique apportée par la spectroscopie infrarouge. Cette question fondamentale permettrait de définir le niveau d'information qu'il est possible d'apporter à l'aide des outils analytiques à la disposition des laboratoires forensiques. Il est entendu par niveau d'information le type de renseignement apporté par ces analyses, que cela soit la résine principale, la combinaison des constituants chimiques, le type de véhicule, sa marque, son modèle, sa période de production ou son usine d'assemblage. L'utilisation actuelle des bases de données internationales de spectres infrarouges se focalise sur des recherches par marque de véhicule (EUCAP), voire par usine de production (PDQ), alors que la structure globale des données ne semble pas encore explorée. Finalement, cette méthodologie d'analyse exploratoire a permis de montrer, au-delà des classes de résines principales constituant les peintures de l'échantillonnage de cette recherche, une structure chimique d'information permettant de différencier, avec un important pouvoir discriminatoire, des échantillons de peintures automobiles entre eux. Globalement, seuls les échantillons originaires de véhicules de même marque, même période de production et possédant un code couleur identique ne peuvent être discriminés par l'étude de la structure des données par des analyses exploratoires. Si seul ce type de lien est avéré par une étude à large échelle, il faudrait néanmoins collecter les spectres infrarouges de tout véhicule en circulation, afin d'obtenir une base de données exhaustive permettant de lier deux échantillons partageant ces caractéristiques.

12.4 REQUÊTES DANS LA BASE DE DONNÉES EUROPÉENNE (EUCAP)

Parmi l'échantillonnage des 54 peintures automobiles étudiées, 20 échantillons fournis par le BundesKriminalAmt (BKA) de la police allemande se trouvent dans les bases de données d'EUCAP. La couche de couleur de ces peintures ayant été analysées à la fois par le spectromètre infrarouge de l'Ecole des Sciences Criminelles (ESC) de Lausanne ainsi que par un instrument de la police fédérale allemande (BKA) qui participe à l'approvisionnement d'EUCAP, une requête de comparaison avec la base de données européenne peut être évaluée pour ces échantillons.

12.4.1 MÉTHODOLOGIE

La base de données EUCAP présentant les spectres de la couche de couleur de ces peintures est nommée "PIEWW – EUCAP Effect Basecoat BKA 2016_2" et présente 8'991 spectres provenant uniquement de peintures à effet (métallisées). Les requêtes sont effectuées à l'aide du logiciel KnowItAll (version 17.2.125.0, de Bio-Rad Laboratories) qui héberge les bases de données d'EUCAP.

Le domaine spectral considéré pour la requête coïncide avec la sélection de variables présentées précédemment pour les spectres infrarouges : $650\text{-}1830\text{cm}^{-1}$ et $2730\text{-}3600\text{cm}^{-1}$. Seule la base de données précitée (PIEWW) est utilisée pour la requête à l'aide d'un algorithme de corrélation. Une moyenne des spectres des cinq acquisitions par échantillon est d'abord effectuée avant l'importation dans le logiciel, afin d'effectuer la recherche uniquement à l'aide d'un spectre moyen. L'ensemble des spectres de la base de données est demandé dans la liste des résultats.

L'évaluation de la requête se fait sur la base de l'indice de qualité (HQI), fournit par le logiciel KnowItAll, entre le spectre de question et le spectre correspondant au même échantillon dans la base de données. Cet indice de qualité est compris entre 0 et 100, où 100 coïncide avec une correspondance parfaite entre deux spectres. De plus, le classement de cette correspondance dans la liste complète des résultats fournit par la requête est également pris en compte (#Hit). Dans un cas idéal, le spectre de l'échantillon correspondant dans la base de données devrait se trouver en première position.

Finalement, l'ensemble des spectres de la base de données PIEWW est considéré dans une première phase. Puis, seuls les spectres provenant de couche de peinture de couleur rouge sont pris en considération dans une seconde phase (907 spectres), correspondant à la démarche effectuée dans la pratique des requêtes au sein des bases de données EUCAP (EUCAP CG-EPG-ENFSI, 2017).

12.4.2 RÉSULTATS

Les résultats des requêtes effectuées en utilisant un filtre sur la classe de couleur rouge sont présentés en comparaison des requêtes effectuées sur l'ensemble de la base de données dans le Tableau 33. Alors que l'on pourrait s'attendre à trouver les spectres des mêmes échantillons dans la base de données dans les premiers résultats de la liste produite par la recherche dans EUCAP, une proportion importante d'échantillons se retrouve au-delà de la 50^e position (9 échantillons sur 20). Cinq d'entre eux se trouve même relégués au-delà de la 2'000^e position de la liste des correspondances. Lorsque la recherche est limitée aux échantillons de la base de données comportant une couche de couleur rouge, les résultats de la requête sont grandement améliorés. Néanmoins, six échantillons restent classés au-delà de la 50^e position de la liste, et même au-delà de la 100^e position. L'indice de qualité (HQI) des correspondances varie entre 28.93 et 97.2 pour l'ensemble des échantillons.

L'utilisation d'un filtre afin de limiter la base de données aux échantillons de couleur rouge permet ainsi d'améliorer la qualité des résultats d'une requête dans les bases de données d'EUCAP. Pour autant, il est important d'explorer les raisons des mauvais résultats obtenus pour une part importante des échantillons testés (6 sur 20 échantillons), afin d'apporter des améliorations dans l'utilisation de telles bases de données.

Tableau 33 : Récapitulatif des résultats de requêtes pour les 20 échantillons considérés en fonction de la considération de la couleur de la couche considérée (rouge). Les résultats sont représentés par l'indice de qualité (HQI) ainsi que par le classement du spectre de la base de données dans la liste des correspondances (#Hit).

ECHANTILLON	SPECTRES BRUTS, TOUTES COULEURS CONFONDUES		SPECTRES BRUTS, COULEUR ROUGE UNIQUEMENT	
	HQI	#Hit	HQI	#Hit
BKA_001	77.09	3546	77.09	401
BKA_002	93.23	5	93.23	4
BKA_003	28.93	8118	28.93	866
BKA_004	93.51	6	93.51	3
BKA_005	33.53	8068	33.53	862
BKA_006	57.54	6612	57.54	734
BKA_007	92.26	3	92.26	3
BKA_008	94.14	53	94.14	24
BKA_009	96.02	3	96.02	3
BKA_010	94.71	1	94.71	1
BKA_011	95.37	1	95.37	1
BKA_012	89.53	984	89.53	114
BKA_013	96.05	1	96.05	1
BKA_015	94.41	2	94.41	2
BKA_017	88.73	65	88.73	9
BKA_018	97.2	1	97.2	1
BKA_019	61.54	2157	61.54	403
BKA_020	96.43	7	96.43	4
BKA_021	93.96	18	93.96	3
BKA_022	88.66	54	88.66	43

12.4.3 INFLUENCE DU PRÉTRAITEMENT DU SIGNAL

Les résultats des recherches pour chaque échantillon sont étudiés en fonction de l'application du processus de prétraitement (interpolation, traitement de ligne de base, normalisation SNV) appliqué aux spectres infrarouges lors des analyses exploratoires. En effet, lorsque l'on considère les spectres bruts auxquels seule une normalisation est appliquée, la structure des données observées est très différente de celle après la procédure de prétraitement comprenant le traitement de ligne de base, comme l'atteste la Figure 169. Les quatre groupes importants, correspondant aux différentes résines principales, sont incontestablement mieux définis après l'application de la procédure de prétraitement.

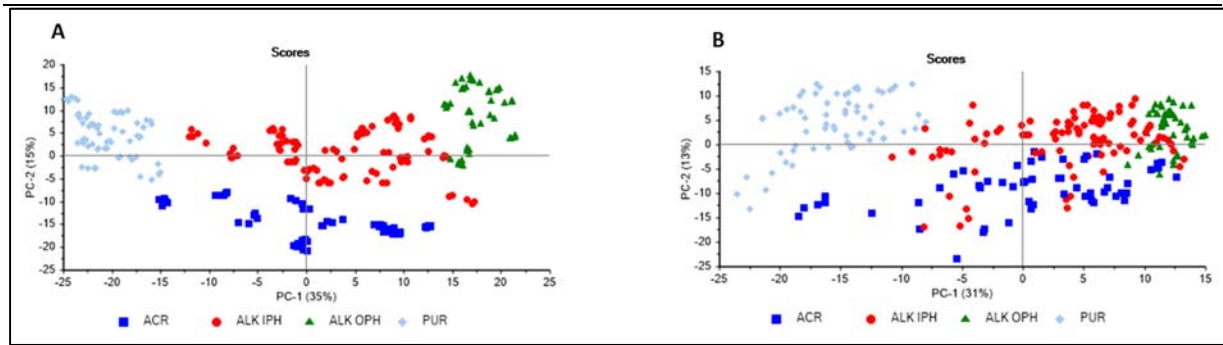


Figure 169 : Comparaison des structures des données avec (A) ou sans (B) procédure de prétraitement. Les structures sont représentées par la projection des spectres selon les deux premières composantes principales. Les spectres sont représentés à l'aide de couleurs et formes différentes en fonction des résines principales caractérisées sur les spectres.

Afin d'évaluer l'influence de cette procédure de prétraitement sur les résultats d'une recherche dans la base de données d'EUCAP, l'ensemble des 8'991 spectres sont traités à l'aide des mêmes algorithmes utilisés dans cette recherche (à l'aide du logiciel statistique R, version 3.3.1) comprenant l'interpolation, le traitement de ligne de base polynomial et une normalisation SNV. Une nouvelle base de données "PIEWW_DL" est créée à partir de ces 8'991 spectres prétraités, permettant des requêtes avec les spectres, acquis sur le spectromètre infrarouge de l'ESC, ayant subi cette procédure de traitement du signal.

De plus, l'influence de ces prétraitements sur les résultats d'une requête est comparée avec la fonction "Correction optimisée" du logiciel KnowItAll de Bio-Rad (version 17.2.125.0). Cet ensemble de fonctions de corrections propriétaires (les algorithmes ne sont pas connus) comprend des corrections pour : la ligne de base, écrêtage vertical, distorsion d'intensité, décalage horizontal, décalage vertical. Selon les informations à disposition, ces algorithmes sont basés sur une optimisation de l'indice de qualité (Hit Quality Index, HQI) entre le spectre de la requête et la ou les base(s) de données prises en considération. Cela implique que ces algorithmes "forcent" une correspondance optimisée avec les spectres de la base de données considérée.

Le Tableau 34 présente les résultats des requêtes obtenus en fonction de l'application de la procédure de prétraitement utilisée dans le cadre de cette thèse ou selon la fonction de correction optimisée du logiciel KnowItAll. Seuls les échantillons de peintures présentant une couche de couleur rouge sont pris en considération, en fonction de ce qui a été démontré précédemment.

L'application d'une procédure de prétraitement implique une amélioration drastique des résultats des requêtes effectuées sur la base de données EUCAP, comme l'atteste le Tableau 34. L'utilisation de la fonction de correction optimisée de Bio-Rad, tout comme la procédure de prétraitement de cette recherche permettent de placer l'ensemble des échantillons considérés dans les 40 premiers résultats sur la liste des correspondances. Un prétraitement du signal est donc essentiel à l'utilisation de ce type de base de données afin de garantir des résultats de meilleure qualité.

Tableau 34 : Récapitulatif des résultats de requêtes pour les 20 échantillons considérés en fonction de l'application de procédures de prétraitement. Les résultats sont représentés par l'indice de qualité (HQI) ainsi que par le classement du spectre de la base de données dans la liste des correspondances (#Hit).

ECHANTILLON	SPECTRES BRUTS		AVEC CORRECTIONS OPTIMISÉES BIO-RAD		AVEC PROCÉDURE DE PRÉTRAITEMENT "MAISON"	
	HQI	#Hit	HQI	#Hit	HQI	#Hit
BKA_001	77.09	401	97.57	38	95.78	2
BKA_002	93.23	4	96.83	9	95.55	3
BKA_003	28.93	866	95.88	6	86.5	5
BKA_004	93.51	3	96.89	10	96.38	1
BKA_005	33.53	862	98.25	1	90.28	2
BKA_006	57.54	734	98.81	1	94.29	1
BKA_007	92.26	3	97.53	2	89.41	7
BKA_008	94.14	24	98.82	1	97.08	1
BKA_009	96.02	3	98.97	3	93.87	5
BKA_010	94.71	1	98.33	1	95.84	1
BKA_011	95.37	1	98.77	1	96.6	1
BKA_012	89.53	114	98.89	1	92.63	23
BKA_013	96.05	1	99.13	1	96.97	1
BKA_015	94.41	2	98.17	2	95.18	2
BKA_017	88.73	9	98.91	1	93.96	1
BKA_018	97.2	1	99.11	1	95.25	1
BKA_019	61.54	403	98.39	2	95.27	2
BKA_020	96.43	4	99.27	1	96.51	1
BKA_021	93.96	3	97.59	3	97.9	1
BKA_022	88.66	43	98.33	4	95	1

La comparaison des performances des deux types de prétraitement du signal montre un léger avantage pour la procédure "maison" par rapport au traitements de Bio-Rad. En effet, seuls deux échantillons sont classés au-delà de la 5^e position concernant la procédure de prétraitement "maison" par rapport à la fonction de KnowItAll qui en admet quatre échantillons. L'indice de qualité (HQI) montre néanmoins de meilleures performances pour les fonctions de corrections optimisées ($95.88 < \text{HQI} < 99.13$) par rapport à la solution apportée par les algorithmes utilisés dans cette thèse ($86.5 < \text{HQI} < 97.9$). Cela s'explique par le principe de fonctionnement des algorithmes du logiciel KnowItAll, qui modifient le spectre considéré en optimisant le HQI avec les spectres de la base de données en question. Ceci implique une augmentation importante des HQIs avec l'ensemble des spectres de la base de données, et non uniquement avec le spectre correspondant au même échantillon. Cela permet d'expliquer, par exemple, pourquoi l'échantillon "BKA_001" est classé à la 38^e position de la liste des correspondances alors qu'il présente un HQI de 97.57, en comparaison avec l'algorithme "maison" qui le classe en seconde position pour un HQI plus faible (95.78). Les fonctions de corrections de Bio-Rad sont à considérer avec une grande précaution, car cela entraîne une augmentation artificielle des HQIs sur l'ensemble des spectres de la base de données, ainsi qu'une modification forçant la correspondance à un spectre de la base de données. Il est d'autant plus discutable d'utiliser ce type d'algorithmes que lorsqu'un spectre ne se trouve pas dans la base de données considérée, cela peut augmenter les chances d'une fausse correspondance, ce qui peut avoir de graves conséquences dans le cadre d'une enquête judiciaire.

12.4.4 APPLICATION D'UNE FONCTION DE CORRECTION À L'AIDE DE L'ALGORITHME PDS

De la même manière que cela a été testé lors des analyses inter-laboratoires des données Raman de cette recherche, l'algorithme de correction PDS (Piecewise Direct Standardization) est appliqué aux 20 échantillons présents dans les bases de données d'EUCAP. Pour ce faire, les spectres des échantillons de la base de données des couches de couleur à effet (PIEWW) sont considérés comme étant produits par un instrument primaire (master), alors que le spectromètre infrarouge de l'Ecole des Sciences Criminelles (ESC) est considéré comme instrument secondaire (slave). Ainsi, il est possible de définir, à l'aide de l'algorithme PDS, une fonction de correction à appliquer aux spectres moyens de l'ESC afin d'optimiser leur comparabilité avec les spectres de la base de données PIEWW et donc d'améliorer les résultats d'une requête.

Une nouvelle base de données contenant uniquement les 20 échantillons du BKA est créée "PIEWW_20BKA", ainsi qu'une autre base contenant les mêmes spectres ayant subi la procédure de prétraitement du signal (interpolation, ligne de base et normalisation SNV), "PIEWW_20BKA_DL". Il est décidé de ne pas travailler avec l'ensemble des spectres de la base de données "PIEWW", car les 20 spectres à disposition ne sont pas forcément représentatifs de toutes les données présentes dans "PIEWW" et cela pourrait provoquer un sur-ajustement pour les 20 échantillons par rapport au reste des données.

Une analyse en composante principale est réalisée sur les 20 spectres de la base de données "PIEWW_20BKA_DL", afin d'observer sa structure. La Figure 170 présente ainsi la projection des spectres des échantillons considérés en fonction des deux premières composantes principales (représentant 66% de la variance totale). Les groupes observés correspondent aux trois types de résines principales présentes dans la composition des peintures en question. Un algorithme de Kennard-Stone (Kennard & Stone, 1969) est ensuite appliqué aux scores de la PCA afin de sélectionner les 10 spectres les plus éloignés et donc représentatifs de l'échantillonnage considérés. Ces spectres représentatifs sont indiqués d'un carré de couleur verte sur la Figure 170.

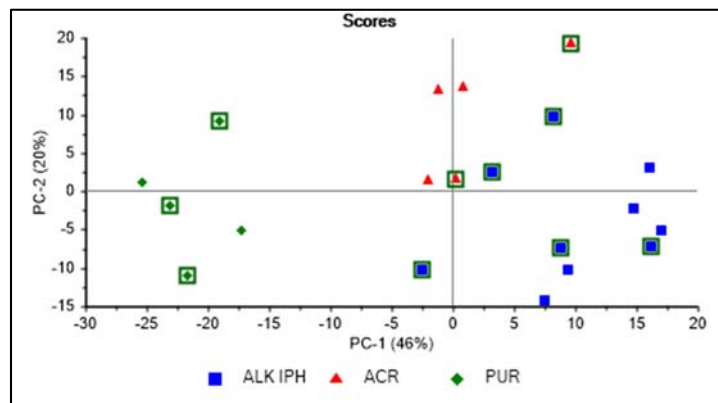


Figure 170 : Projections des 10 échantillons représentatifs selon les deux premières composantes principales. Chaque spectre est représenté par un point de couleur et forme différente en fonction des types de résines principales caractérisées. Les spectres sélectionnés par l'algorithme de Kennard-Stone sont indiqués par des carrés de couleur verte.

Il est intéressant de noter que la répartition des échantillons en fonction du type de résine principale est respectée par la sélection donnée par l'algorithme de Kennard-Stone (Tableau 35). En effet, pour un total de 20 échantillons, 10 (50%) contiennent une résine principale de type alkyde iso-phtalique (ALK IPH), 5 (25%) contiennent une résine principale de type acrylique (ACR) et 5 (25%) contiennent une résine principale de type polyuréthane (PUR). Or, sur les 10 échantillons les plus représentatifs, selon la sélection donnée par Kennard-Stone sur les scores de la PCA, 5 (50%) contiennent une résine de type ALK IPH, 3 (30%) échantillons contiennent une résine de type PUR et 2 (20%) une résine de type ACR. Cette sélection basée sur la structure observée par une analyse en composantes principales reflète donc parfaitement la représentativité de chaque type de résine principale de l'échantillonnage.

Tableau 35 : Caractéristiques principales des 20 échantillons considérés. Les échantillons sélectionnés par l'algorithme de Kennard-Stone sont indiqués par un astérisque (*)

ECHANTILLON	MARQUE	ANNÉE	RÉSINE PRINCIPALE	KENNARD-STONE
BKA_001	Renault	1998	ALK IPH	
BKA_002	Volvo	2007	PUR	*
BKA_003	Ford	2009	ACR	
BKA_004	Chrysler	1995	ACR	*
BKA_005	Ford	2009	ACR	
BKA_006	Ford	2011	ACR	
BKA_007	Skoda	2001	ALK IPH	*
BKA_008	Fiat	2011	ALK IPH	
BKA_009	Skoda	1994-2000	ALK IPH	
BKA_010	Mercedes	2006	PUR	*
BKA_011	Peugeot	2012	PUR	*
BKA_012	Ford	2007	ALK IPH	*
BKA_013	Kia	2012	ACR	*
BKA_015	BMW	1994	ALK IPH	
BKA_017	Renault	2000	ALK IPH	*
BKA_018	Ford	1999	ALK IPH	*
BKA_019	Audi	2006	PUR	
BKA_020	Fiat	1993	ALK IPH	
BKA_021	Porsche	2014	PUR	
BKA_022	Skoda	1997	ALK IPH	*

Les données infrarouges des 10 échantillons représentatifs sont utilisées dans la production d'une fonction de transfert entre le spectromètre de l'ESC et l'instrument utilisé pour l'approvisionnement de la base de données d'EUCAP (PIEWW_20BKA_DL). Les spectres moyens de chaque échantillon représentatif, basé sur les 5 mesures FTIR effectuées sur le spectromètre de l'ESC, sont considérés pour l'application de l'algorithme de transfert (PDS). La taille de la fenêtre mobile de l'algorithme PDS est définie à 11, permettant des décalages de l'abscisse de $\pm 5\text{cm}^{-1}$, selon des comparaisons visuelles effectuées entre les spectres moyens de l'ESC et les spectres de la base de données.

Le résultat de l'application de l'algorithme de transfert sur le sous-ensemble des 10 spectres représentatifs est illustré par une analyse en composantes principales, où les données provenant des deux sources différentes sont combinées sur une même analyse (Figure 171). Les projections selon les deux premières composantes principales permettent de mettre en évidence une plus faible dispersion entre les spectres de sources différentes pour un même échantillon, comme l'atteste la Figure 171.

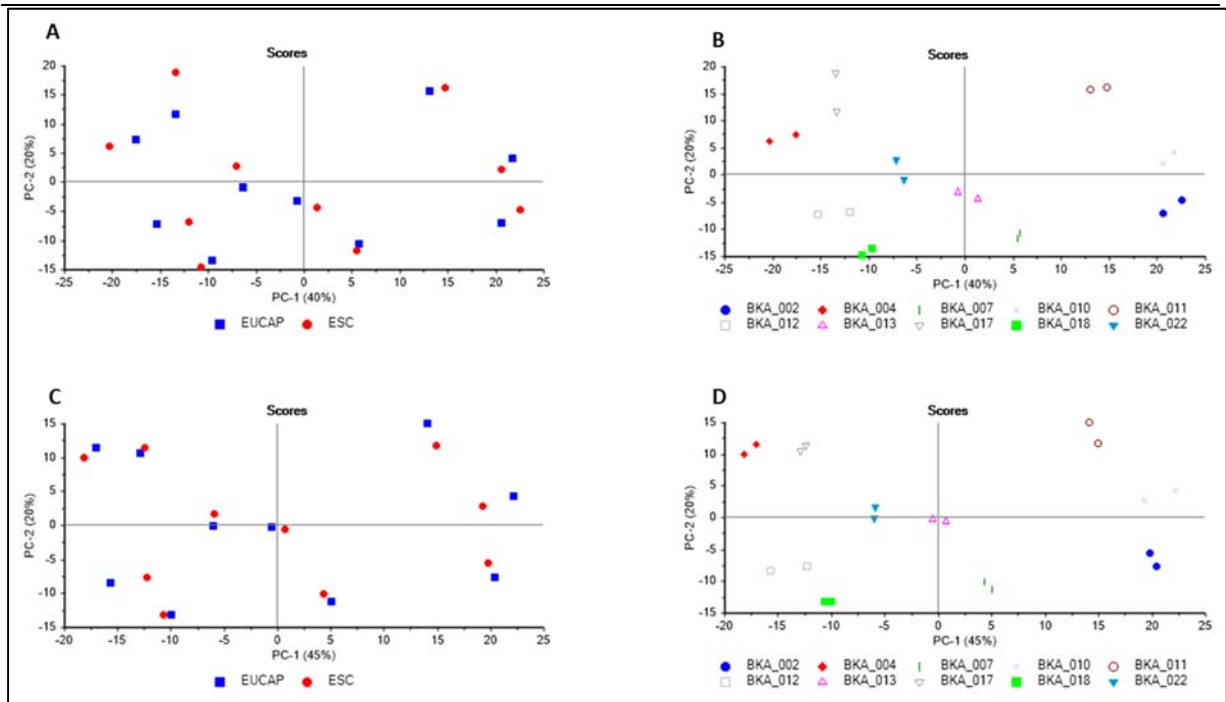


Figure 171 : Comparaison des projections selon les deux premières composantes principales avant (A et B) et après (C et D) application du modèle PDS sur le sous-ensemble de 10 spectres représentatifs. Les spectres sont indiqués par des points de formes et couleurs différentes en fonction de l'instrument à l'origine des données (A et C), ou en fonction des échantillons (B et D).

Le modèle construit sur la base des 10 spectres de transfert par instrument, il est possible de l'appliquer à l'ensemble des données de cette étude (les 20 échantillons fournis par le BKA). De même que précédemment, les spectres sont représentés à l'aide d'une analyse en composantes principales, permettant de rendre compte de la dispersion des échantillons en fonction de l'instrument ayant produits les spectres (Figure 172).

Les spectres transformés à l'aide du modèle PDS montrent une dispersion des données inter-instruments moins importantes que les données non traitées (Figure 172). Après application de la correction produite par le modèle PDS, les groupes de spectres d'un même échantillon sont effectivement moins dispersés en fonction du spectromètre FTIR employé. La comparabilité entre les données d'origines différentes est ainsi augmentée.

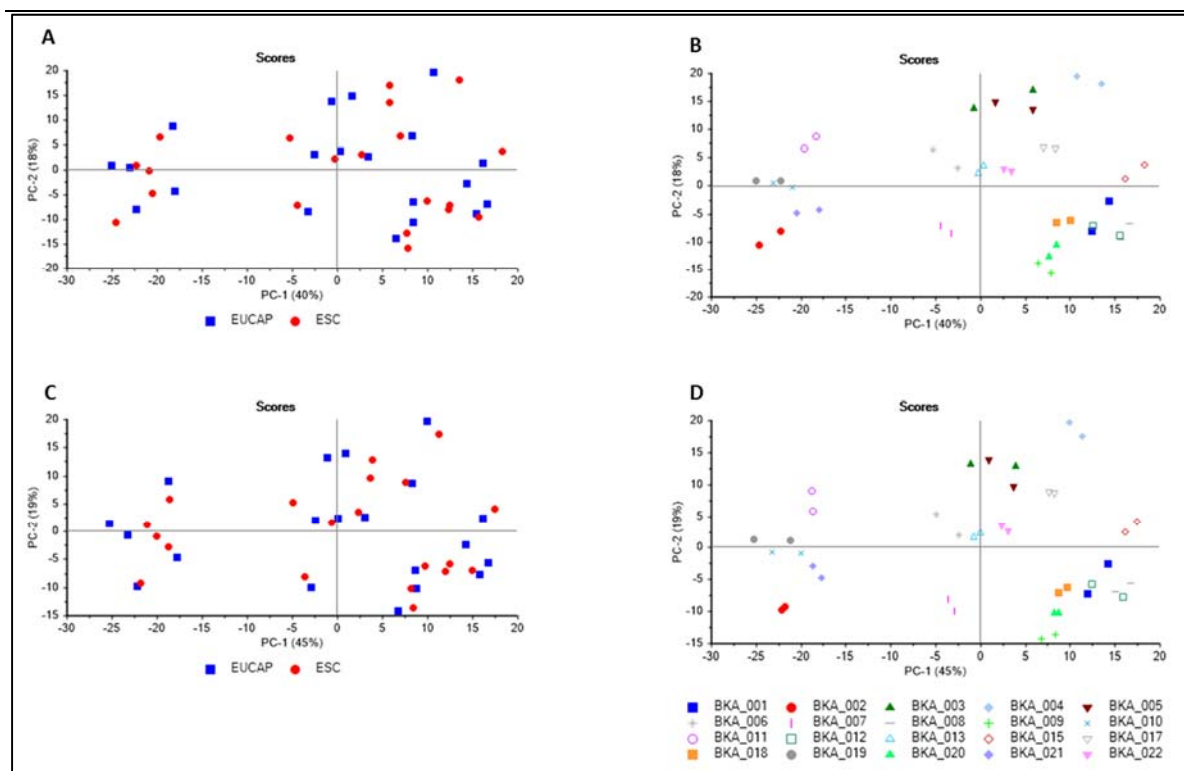


Figure 172 : Comparaison des projections selon les deux premières composantes principales avant (A et B) et après (C et D) application du modèle PDS sur l'ensemble des 20 spectres fournis par le BKA. Les spectres sont indiqués par des points de formes et couleurs différentes en fonction de l'instrument à l'origine des données (A et C), ou en fonction des échantillons (B et D).

L'effet produit par l'application de ce modèle de transfert peut être également évalué à travers une requête effectuée sur le logiciel KnowItAll utilisé dans le cadre d'EUCAP. Pour ce faire, seuls les 20 échantillons fournis par le laboratoire allemand (BKA) sont pris en considération, sous la forme de deux nouvelles bases de données : "PIEWW_20BKA" et "PIEWW_20BKA_DL" qui correspondent respectivement aux spectres d'EUCAP des 20 échantillons non prétraités d'une part, et d'autre part aux mêmes spectres prétraités à l'aide de la procédure décrite précédemment. Les paramètres des requêtes restent identiques à ce qui a été présenté auparavant.

Le Tableau 36 présente les résultats des requêtes effectuées dans les bases de données constituant un sous-ensemble correspondant uniquement aux 20 échantillons pris en considération. Ces résultats ne peuvent être comparés à ce qui a été présenté précédemment, car ils ne portent pas sur les mêmes bases de données et donc sur le même nombre d'échantillons. Le classement dans la liste des résultats est nettement amélioré que cela soit par l'intermédiaire des corrections optimisées de Bio-Rad, par l'application de la procédure de prétraitement de cette recherche ou par l'application conjointe de cette procédure avec le modèle de transfert PDS. En effet, alors que la requête concernant les spectres bruts présente cinq correspondances au-delà de la cinquième position, les requêtes effectuées avec des spectres prétraités montrent toutes des correspondances entre la première et la seconde position pour l'ensemble des échantillons. Il n'y a pas d'amélioration visible sur le classement des correspondances (#Hit) après application du modèle de transfert PDS, par rapport à la procédure de prétraitement de cette thèse. Néanmoins, l'application de PDS à ces données permet d'augmenter l'indice de qualité des correspondances ($92.06 < HQI < 98.89$) par rapport aux données uniquement prétraitées ($86.5 < HQI < 97.9$), tout en maintenant un classement optimal des correspondances.

Tableau 36 : Récapitulatif des résultats de requêtes pour les 20 échantillons considérés en fonction de l'application de procédures de prétraitement et de l'application d'un algorithme de transfert (PDS). Les résultats sont représentés par l'indice de qualité (HQI) ainsi que par le classement du spectre de la base de données dans la liste des correspondances (#Hit).

ECHANTILLON	SPECTRES BRUTS		AVEC CORRECTION OPTIMISÉE BIO-RAD		AVEC PRÉTRAITEMENTS		AVEC PRÉTRAITEMENTS ET PDS	
	HQI	#Hit	HQI	#Hit	HQI	#Hit	HQI	#Hit
BKA_001	77.09	10	97.57	2	95.78	1	94.94	1
BKA_002	93.23	1	96.83	1	95.55	1	98	1
BKA_003	28.93	19	95.88	2	86.5	2	92.06	2
BKA_004	93.51	1	96.89	1	96.38	1	98.38	1
BKA_005	33.53	18	98.25	1	90.28	1	95.97	1
BKA_006	57.54	17	98.81	1	94.29	1	96.03	1
BKA_007	92.26	1	97.53	1	89.41	1	96.02	1
BKA_008	94.14	2	98.82	1	97.08	1	97.25	1
BKA_009	96.02	1	98.97	1	93.87	1	95.41	1
BKA_010	94.71	1	98.33	1	95.84	1	98.21	1
BKA_011	95.37	1	98.77	1	96.6	1	97.06	1
BKA_012	89.53	5	98.89	1	92.63	1	95.96	1
BKA_013	96.05	1	99.13	1	96.97	1	98.4	1
BKA_015	94.41	1	98.17	1	95.18	1	97.83	1
BKA_017	88.73	1	98.91	1	93.96	1	98.89	1
BKA_018	97.2	1	99.11	1	95.25	1	98.18	1
BKA_019	61.54	11	98.39	1	95.27	1	95.75	1
BKA_020	96.43	1	99.27	1	96.51	1	96.94	1
BKA_021	93.96	1	97.59	1	97.9	1	98.45	1
BKA_022	88.66	1	98.33	1	95	1	98.77	1

L'application d'un modèle de transfert PDS afin d'améliorer les résultats des requêtes au sein d'EUCAP demanderait une augmentation importante de la complexité des traitements de données. Pour ce faire, il faudrait en effet définir des modèles de transfert entre les instruments participant à l'approvisionnement d'EUCAP (instruments primaire, masters) et chaque laboratoire utilisateur (instruments secondaires). Cela impliquerait la définition de sous-ensembles d'échantillons représentatifs pour chaque instrument primaire, qu'il faudrait ensuite analyser sur chaque instrument secondaire afin de produire des modèles PDS de transfert applicables aux laboratoires utilisateurs. Cette complexité est d'autant plus importante que les laboratoires primaires et secondaires peuvent posséder plus d'un spectromètre infrarouge participant aux analyses de peintures automobiles. De plus, la représentativité des spectres sélectionnés pour la construction des modèles est variable en fonction du temps, avec l'augmentation des données implémentées dans EUCAP chaque année. Il faudrait donc envisager une évaluation régulière de la représentativité des échantillons utilisés dans la production des modèles de transfert. Finalement, outre cette complexité, l'apport de cet algorithme de transfert sur les requêtes effectuées est limité par rapport à l'application seule d'une procédure de prétraitement du signal FTIR. En conclusion, il est recommandé d'appliquer des procédures de calibration et d'acquisition strictes combinée à des prétraitements appropriés aux données spectroscopiques afin d'améliorer les résultats des requêtes au sein d'EUCAP, tout en maintenant une complexité applicable opérationnellement.

13 APPLICATION ET ÉVALUATION D'UN OUTIL MULTI-BLOCS À DES DONNÉES SPECTROSCOPIQUES DE PEINTURES

13.1 ÉVALUATION DE L'ALGORITHME CCSWA APPLIQUÉ À DES DONNÉES DE PEINTURES DOMESTIQUES

Cette partie de la recherche a fait l'objet d'une publication (Lambert et al., 2016) qui sera résumée dans ce chapitre. La publication se trouve en annexe à ce manuscrit.

L'application de la méthode multi-blocs CCSWA (Common Component and Specific Weight Analysis) est testée sur des données forensiques et en particulier des peintures domestiques rouges. Cette étude permet d'évaluer l'applicabilité de ce type d'algorithme à des données spectroscopiques de peintures.

Une étude de Muehlethaler et al. (Muehlethaler et al., 2011) montre l'application de techniques chimiométriques appliquées à des peintures domestiques rouges analysées à l'aide de la spectroscopie infrarouge (FTIR) et de la spectroscopie Raman. A la suite de ces analyses, une analyse exploratoire par composantes principales (PCA) ainsi qu'une HCA (hierarchical clusters analysis) ont été appliqués à ces données pour chacune des techniques spectroscopiques, afin d'en déduire une éventuelle structure dans les données et produire in fine un modèle de classification. Les spectres de ces 34 peintures domestiques sont retraités à l'aide de la routine de prétraitements décrit précédemment, après avoir écarté des données aberrantes (outliers).

13.1.1 MATÉRIEL & MÉTHODES

Les échantillons n'ont pas été analysés une nouvelle fois, seuls les spectres bruts de l'article de Muehlethaler et al. (Muehlethaler et al., 2011) sont utilisés, afin de tester l'algorithme multi-blocs et le comparer aux résultats publiés sur la base d'analyses exploratoires indépendantes (PCAs). Les spécifications des 34 peintures analysées peuvent être trouvées dans le Tableau 1 de la publication mentionnée.

Le spectromètre Raman utilisé dans cet article correspond au même instrument que celui à disposition dans le cadre de cette recherche :

- Renishaw RM1000, laser 785nm, domaine spectral entre 300 et 2000cm⁻¹

Les paramètres pour les analyses FTIR sont les suivants :

- Thermo Nicolet 6700 FTIR, transmission à travers une pastille de KBr sur la platine du microscope couplé au spectromètre. Le domaine spectral est compris entre 3600-2730cm⁻¹ et entre 1830-650cm⁻¹.

La recherche de mesures aberrantes (outliers) est effectuée sur les deux séries de données, afin de les écarter avant les traitements chimiométriques appliqués. Une normalisation de type SNV est également pratiquée sur les deux types de données.

Le processus de prétraitement de spectres Raman tel que décrit auparavant est appliqué à tous les spectres Raman bruts de cette étude (rayons cosmiques, débruitage, interpolation, correction de ligne de base). Tous les prétraitements sont effectués à l'aide de routines développées sur le logiciel libre « R, version 3.0.2 ». L'algorithme CCSWA ainsi que les PCAs sont implémentés à l'aide d'un algorithme sur le logiciel « Matlab version R2011b (7.13.0.564) » (Hanafi, 2003).

13.1.2 RÉSULTATS

Le résultat de la PCA appliquée aux données retraitées pour la FTIR est illustré par la Figure 173, qui représente la projection des scores selon les deux premières composantes principales. Celles-ci représentent respectivement 40 et 25% de la variance totale.

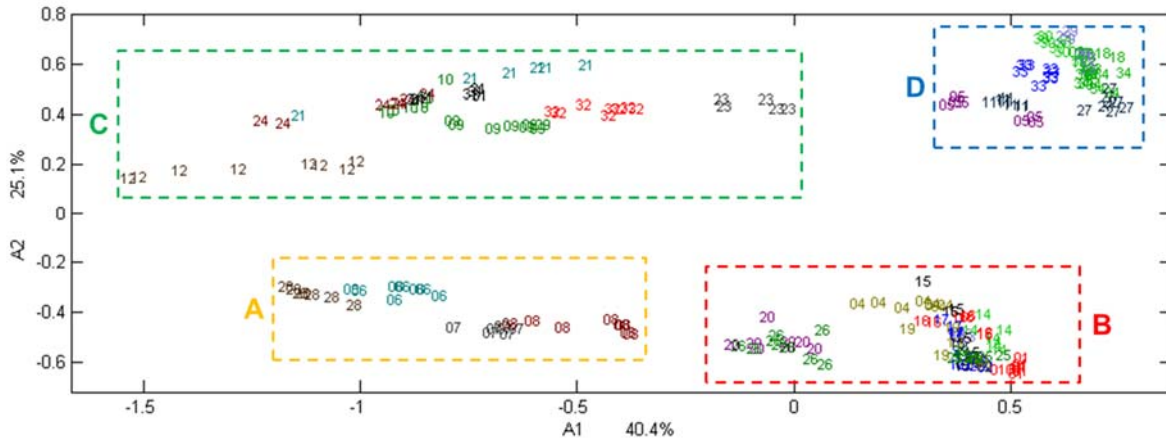


Figure 173 : Scores de la PCA des spectres infrarouges selon les deux premières composantes principales (A1 et A2, respectivement pour la PC1 et PC2). Les échantillons sont représentés par des numéros et couleurs différentes. Les carrés en traits-tillés, notés A, B, C et D représentent les groupes observés selon Muehlethaler et al. (Muehlethaler et al., 2011).

4 grands groupes ressortent de cette analyse :

- Groupe A : correspond aux peintures comportant un liant de type acrylique avec du carbonate de calcium
- Groupe B : correspond aux peintures comportant un liant de type acrylique sans CaCO_3
- Groupe C : correspond aux peintures comportant un liant de type alkyde avec du carbonate de calcium
- Groupe D : correspond aux peintures comportant un liant de type alkyde sans CaCO_3

Ceci est confirmé par l'étude des loadings qui montrent l'influence du carbonate de calcium pour la PC1 et l'influence du liant pour la PC2, illustrés sur la Figure 174.

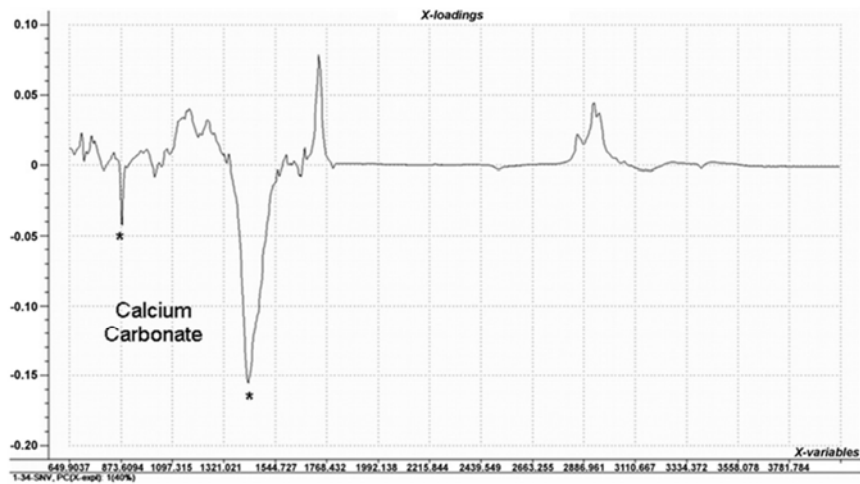


Fig. 4. Loadings for PC1 (FTIR). Variables responsible for the calcium carbonate absorption have a negative effect on the samples.

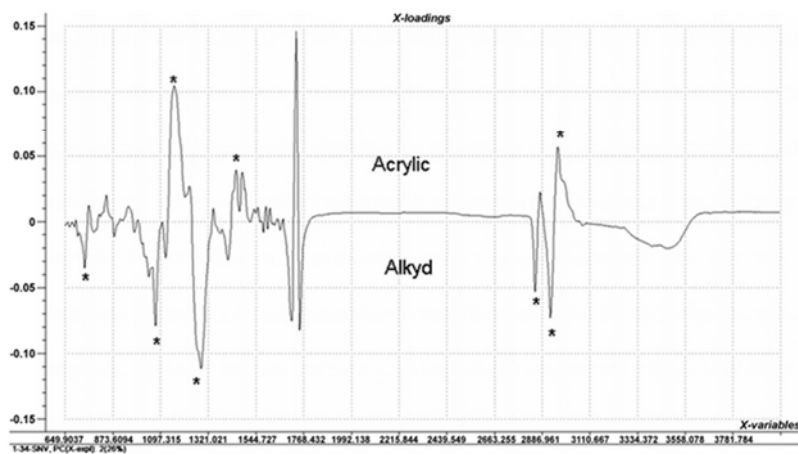


Figure 174 : Loadings de la PCA des spectres infrarouges pour les deux premières composantes principales. En haut figurent les loadings de la PC1 et en bas les loadings de la PC2. Figures tirées de (Muehlethaler et al., 2011).

Ces mêmes peintures sont analysées par spectroscopie Raman, et présentent les résultats illustrés dans Figure 175 pour la PCA, représentés par la projection des scores selon les deux premières composantes principales. Ces dernières représentent respectivement 40% et 31% de la variance totale.

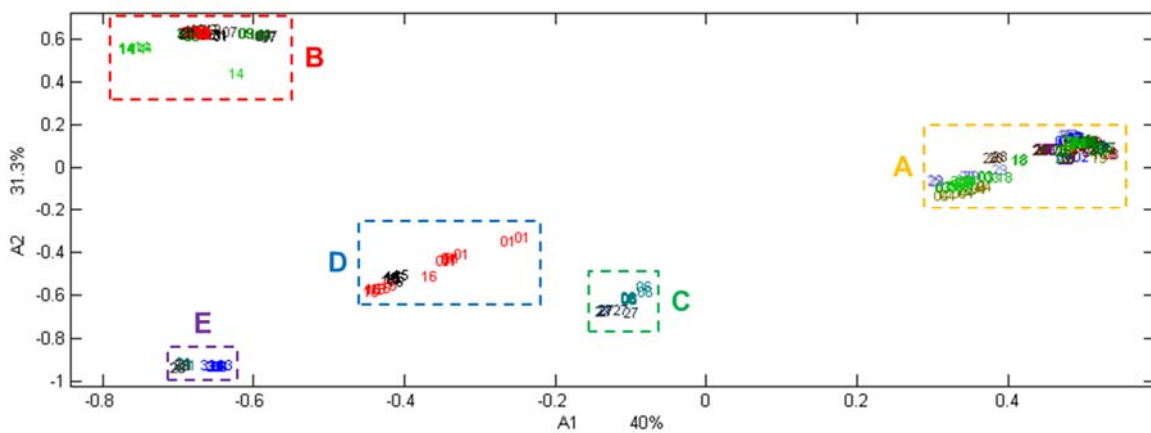


Figure 175 : Scores de la PCA des spectres Raman selon les deux premières composantes principales (A1 et A2, respectivement pour la PC1 et PC2). Les échantillons sont représentés par des numéros et couleurs différentes. Les carrés en traits-tillés, notés A, B, C, D et E représentent les groupes observés selon Muehlethaler et al. (Muehlethaler et al., 2011).

5 différents groupes sont observés :

- Groupe A : correspond aux peintures comportant le pigment PR112
- Groupe B : correspond aux peintures comportant le pigment PR170
- Groupe C : correspond aux peintures comportant le pigment PR254
- Groupe D : correspond aux peintures comportant les pigments PO5+PR146
- Groupe E : correspond aux peintures comportant le pigment PR3

Les mêmes groupes que ceux présentés dans la publication (Muehlethaler et al., 2011) sont observés (à l'exception du groupe composé des mesures de l'échantillon 22, étant considérés comme outliers). Ils sont néanmoins moins dispersés, ce qui s'explique par l'effet de la correction de ligne de base supplémentaire. De plus, les deux premières composantes principales expliquent désormais 71% de la variance totale (66% dans la publication sans traitement de ligne de base).

L'étude des loadings de la PC1 montre la séparation entre les pigments PR112 et PR170 sur la Figure 176.

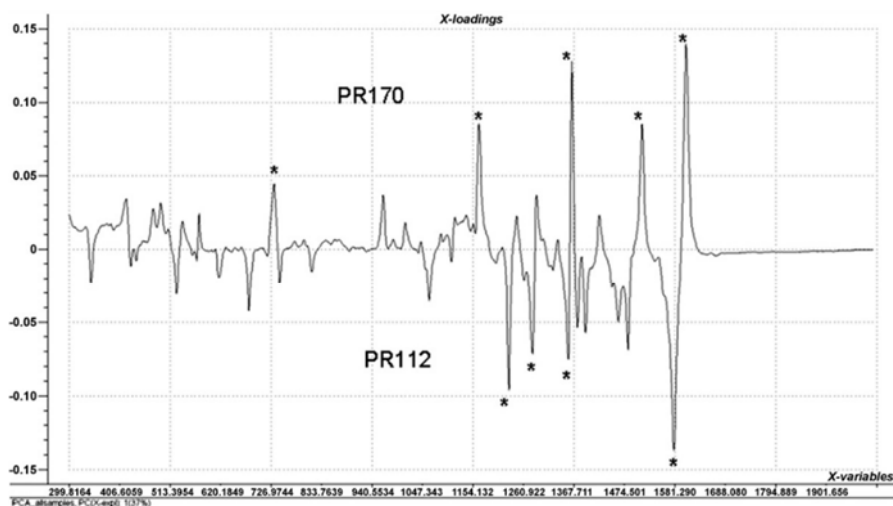


Fig. 7. Loadings for PC1 (Raman). Variables responsible for the PR170 pigment have a positive effect on the samples and variables responsible for the PR112 have a negative effect on the samples.

Figure 176 : Loadings de la PCA des spectres Raman pour la première composante principale (PC1). Figure tirée de (Muehlethaler et al., 2011).

L'algorithme CCSWA a été appliqué à ces données afin d'explorer la structure des données combinées entre les deux techniques spectroscopiques.

Les poids spécifiques de l'analyse en composantes communes des deux blocs (Raman et FTIR) sont listés dans le Tableau 37.

Tableau 37 : poids spécifiques associés à chaque bloc (Raman et FTIR) pour les quatre premières composantes communes.

	q1	q2	q3	q4
inertie Raman [%]	19.57	35.10	18.05	2.77
inertie FTIR [%]	37.82	1.81	4.46	24.38

Afin de maximiser l'inertie des deux techniques, une représentation des composantes communes q_2 et q_4 est choisie, afin de représenter l'information des deux techniques combinées. Le graphique de similarité de q_4 en fonction de q_2 est ainsi présenté sur la Figure 177.

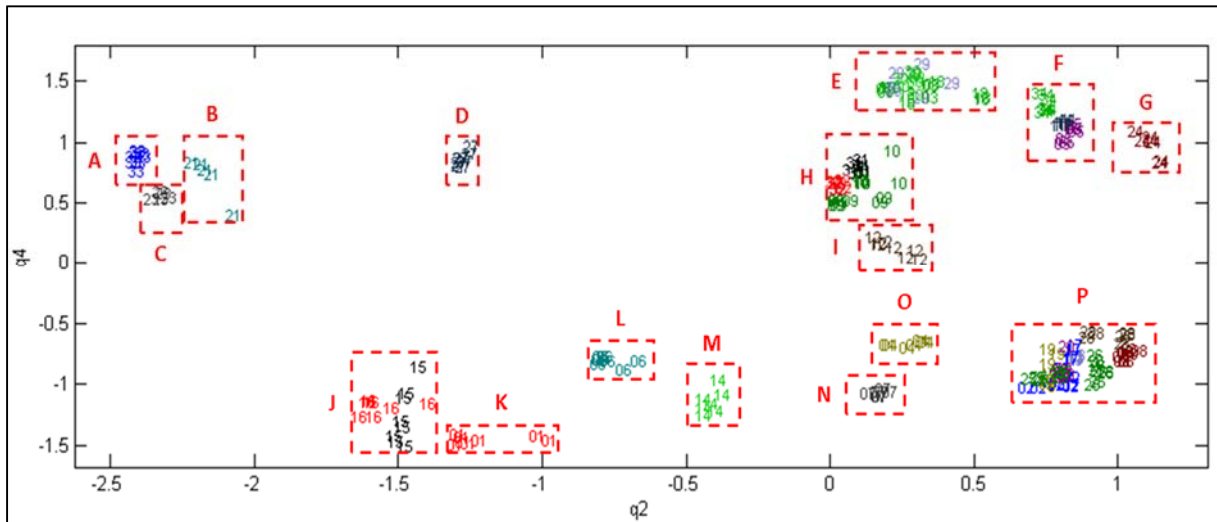


Figure 177 : Projection des scores des échantillons selon les composantes communes 2 (q_2) et 4 (q_4). Les échantillons sont représentés par des numéros et couleurs différentes. Les carrés en traits-tillés, notés de A à P représentent les groupes observés.

16 groupes peuvent être distingués parmi les 33 échantillons considérés :

- Groupes A, B, C : peintures comportant une résine alkyde et le pigment PR3
- Groupe D : peinture comportant une résine alkyde et le pigment PR254
- Groupes E, F, G : peintures comportant une résine alkyde et le pigment PR112
- Groupes H, I : peintures comportant une résine alkyde et le pigment PR170
- Groupes J, K : peintures comportant une résine acrylique et les pigments PO5+PR146
- Groupe L : peinture comportant une résine acrylique et le pigment PR254
- Groupes M, N : peintures comportant une résine acrylique et le pigment PR170
- Groupes O, P : peintures comportant une résine acrylique et le pigment PR112

La seconde dimension commune (q_2) exprimant 35% et 2% de l'inertie de l'analyse Raman et FTIR respectivement, elle permet majoritairement de faire la distinction entre les pigments détectés en Raman.

La quatrième dimension commune (q_4) exprimant 3% et 24% de l'inertie des données Raman et FTIR respectivement, elle permet majoritairement de distinguer les résines principales détectées en IR.

La combinaison des deux techniques en une seule visualisation, permet d'observer rapidement la structure des données combinées et également une meilleure discrimination que les PCA indépendantes pour chaque technique. Le calcul du pouvoir discriminatoire (DP) selon Smalldon & Moffat (Smalldon & Moffat, 1973) basé sur le nombre de paires d'échantillons non différenciés (52 paires) donne un DP=0.90, ce qui est plus faible que le pouvoir discriminatoire de la comparaison visuelle des deux techniques (DP=0.99), mais reste meilleur que l'utilisation indépendantes des deux spectroscopies (DP=0.88 et 0.83 pour respectivement Raman et FTIR).

L'étude des poids locaux des deux dimensions communes utilisées (q2 et q4) est représentée dans les figures suivantes :

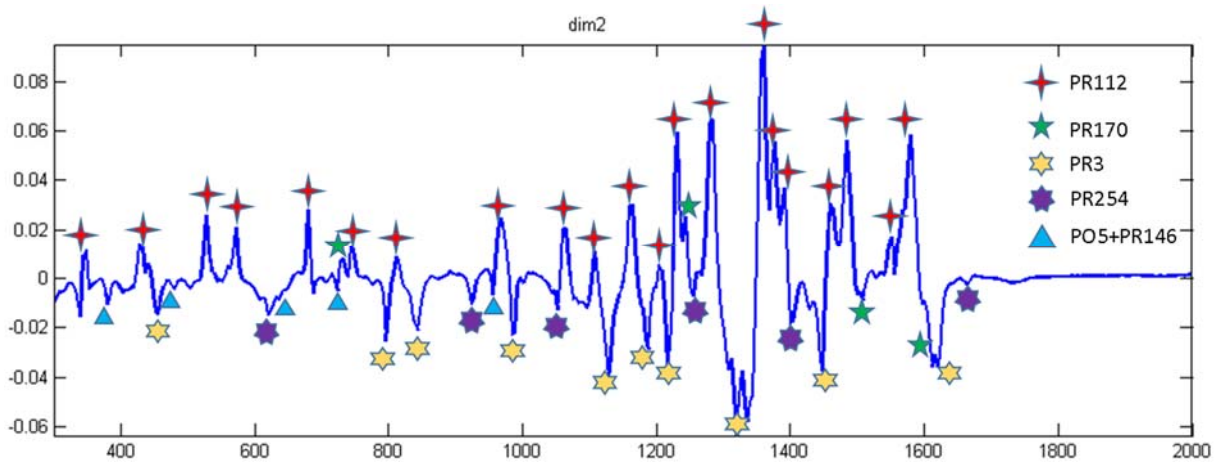


Figure 178 : Poids (loadings) de la dimension commune q2 pour le bloc Raman. Les formes aux couleurs différentes indiquent les pics caractéristiques en fonction des pigments présents dans les peintures considérées.

1) Poids de la dimension commune q2 pour le bloc Raman (Figure 178) :

Les contributions de chaque type de pigments aux poids de la seconde dimension commune sont indiquées par différentes forme. Ainsi, on remarque que les valeurs positives sont composées d'une large majorité de contributions du pigment PR112. Les contributions du pigment PR170 possèdent des valeurs positives et négatives, alors que tous les autres pigments ont des poids négatifs. Ceci se retrouve également dans le graphique de similarité des composantes communes q2 et q4, où les pigments PR112 et PR170 se retrouve à droite de la figure (valeurs positives), alors que tous les autres groupes se trouvent à gauche du graphique (valeurs négatives).

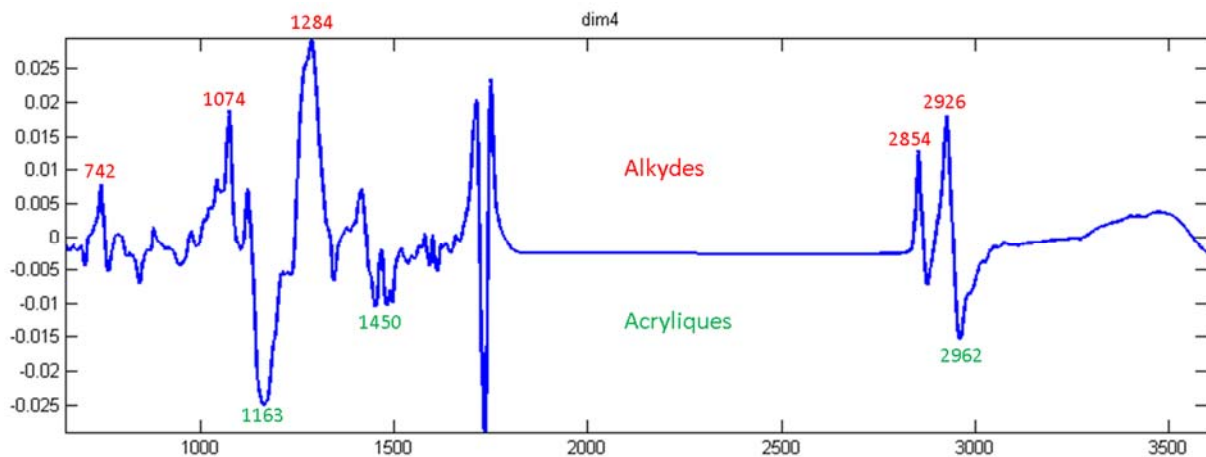


Figure 179 : Poids (loadings) de la dimension commune q4 pour le bloc FTIR. Les pics caractéristiques d'une résine alkyde sont mis en évidence en rouge (valeurs positives), alors que les pics caractéristiques d'une résine acrylique le sont en vert (valeurs négatives).

2) Poids de la dimension commune q4 pour le bloc FTIR (Figure 179):

On remarque que la dimension commune q4 est responsable pour la séparation des résines principales des peintures (acryliques ou alkydes), les alkydes comportant des valeurs positives et les acryliques des valeurs négatives. Ce qui ressort en effet du graphique de similarité des composantes communes 2 et 4. La partie supérieure de ce graphique représentant les peintures comportant une résine principale de type alkyde, alors que la moitié inférieure représente les peintures comportant une résine principale de type acrylique. Ceci correspond aux poids de la seconde composante principale pour l'analyse indépendante des données FTIR, présentée dans l'étude de Muehlethaler et al. (Muehlethaler et al., 2011).

La séparation observée sur la PCA indépendante des données infrarouges selon la présence de carbonate de calcium (Figure 173) ne se retrouve pas sur la projection des composantes communes q2 et q4. Ceci peut s'expliquer par la perte d'information produite par la réduction de variables effectuée à l'aide de ces composantes communes. En effet, le pourcentage de variance cumulée des blocs Raman et FTIR expliqué par les deux composantes communes représente 38% et 26% respectivement. En ajoutant la première composante commune, q1, à la projection des données permet d'augmenter le pourcentage de variance cumulée de chacun des blocs à 57% et 64% respectivement pour les blocs Raman et FTIR. La Figure 180 illustre les scores des données combinées Raman et FTIR selon les composantes communes q1, q2 et q4. La séparation des peintures en fonction de la présence de carbonate de calcium peut ainsi être observée par la première composante commune (q1). Ces trois composantes communes représentent les informations présentes dans les deux blocs (Raman et FTIR). Néanmoins, la composante q1 montre majoritairement la séparation en fonction du carbonate de calcium, la composante q2 en fonction de la composition en pigments et q4 en fonction du type de résine. Cette projection permet donc de prendre en considération les différentes combinaisons entre ces trois types d'informations en une seule étape. Finalement, l'ajout de la composante q1 permet d'observer 20 groupes différents (et non 16 comme cela est le cas avec les composante q2 et q4 uniquement). En effet, les échantillons 11 et 05 ne forment plus un groupe avec l'échantillon 34 (groupe F) ; Il en est de même avec les échantillons 08 et 28 qui sont séparés du groupe P, ainsi que les échantillons 20 et 26 qui forment un groupe à part du groupe P.

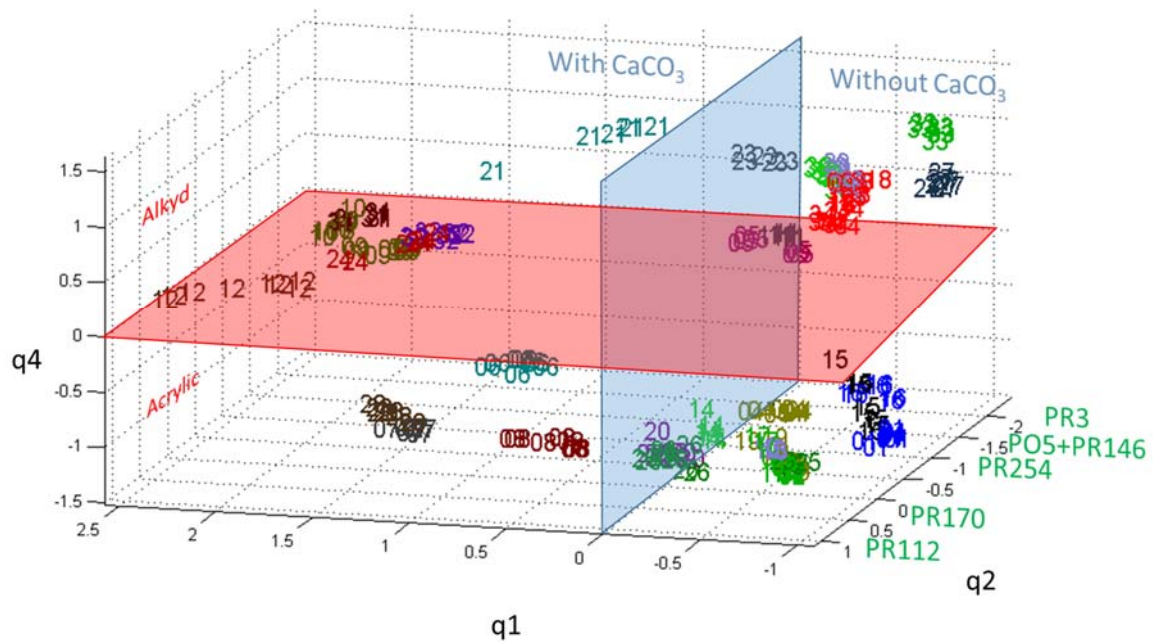


Figure 180 : Projection des scores des échantillons selon les composantes communes 1 (q_1), 2 (q_2) et 4 (q_4). Les échantillons sont représentés par des numéros et couleurs différentes. La première dimension commune (q_1) permet majoritairement de distinguer les échantillons comportant du carbonate de calcium des autres (indiqué par le plan bleu). La quatrième composante commune (q_4) permet majoritairement la séparation des peintures en fonction du type de résine (indiqué par le plan rouge). La seconde composante commune (q_2) permet majoritairement la séparation des échantillons en fonctions de leurs pigments (indiqués en vert).

Le pouvoir discriminatoire pour les groupes observés sur la base de cette nouvelle projection et réévalué à $DP=0.95$, sur la base des 25 paires d'échantillons restées indifférenciées.

En guise de conclusion à cette étude préliminaire, il en ressort que l'analyse en composantes communes et poids spécifiques de la combinaison des deux techniques spectroscopiques permet d'étudier la structure des données plus facilement que des analyses indépendantes pour chacune. L'étude des poids pour chacun des blocs démontre l'origine chimique des structures observées et le pouvoir discriminatoire, bien que plus faible qu'une comparaison visuelle des spectres, est bien plus important que celui des PCAs indépendantes. Ceci démontre le potentiel de l'application de ce type de technique chimiométrique à des données forensiques, afin de faciliter le travail de comparaison de l'expert en analyse de peintures. Ce traitement sera donc appliqué aux échantillons de peintures automobiles de cette thèse.

13.2 APPLICATION D'UNE TECHNIQUE MUTLI-BLOCS AUX DONNÉES SPECTROSCOPIQUES DE PEINTURES AUTOMOBILES

L'algorithme multi-blocs d'analyse exploratoire présenté auparavant (CCSWA) a montré son potentiel dans l'analyse de données spectroscopiques de peintures domestiques. L'échantillonnage de peintures automobiles rouges (54 échantillons) est donc soumis à son tour à cette technique multi-blocs afin d'évaluer la possibilité de combiner, par un outil chimiométrique exploratoire, des informations provenant de différentes techniques spectroscopiques.

L'échantillonnage de peintures automobiles rouges a été décrit de façon complète dans les chapitres précédents, notamment à l'aide des informations chimiques provenant des analyses des couches de couleur des systèmes de peintures par les spectroscopies Raman et infrarouge (FTIR). La caractérisation donnée par l'interprétation de ces résultats combinés est résumée dans le Tableau 38. Les données proviennent des analyses effectuées par spectroscopies FTIR et Raman, cette dernière comprenant des données produites par deux longueurs d'onde d'excitation laser (488nm et 785nm).

Cette combinaison d'informations chimiques est extraite des données analytiques par une interprétation visuelle des spectres de chaque échantillon (comme illustré dans les précédents chapitres). Sur la base de ces caractérisations, 35 groupes différents peuvent être déduits. Ils représentent les échantillons non différenciés par la combinaison des informations données par l'interprétation de leurs spectres Raman et infrarouges (Tableau 38).

La complémentarité des informations des caractérisations données par les analyses spectroscopiques peut être illustrée par les échantillons DL_007, DL_020 et DL_022. En effet, ces trois échantillons forment un groupe homogène selon la caractérisation par spectroscopie infrarouge (résine acrylique-mélanine-styrène ainsi que le pigment PR254, ACR MEL STY PR254). La spectroscopie Raman, à l'aide d'une longueur d'onde laser de 785nm, permet de confirmer l'information sur la composition en pigment de ces échantillons, sans pour autant les distinguer (pigment PR254). L'ajout des informations de caractérisation selon la spectroscopie Raman, à l'aide d'une longueur d'onde laser de 488nm, permet finalement de former deux groupes au sein de ces échantillons en fonction de la présence d'un pigment additionnel non détecté précédemment. Les échantillons DL_007 et DL_020 présentent ainsi le mélange de pigments PR254+PR122, alors que l'échantillon DL_022 présente les pigments PR254+PY83 (Tableau 38).

La caractérisation chimique de ces échantillons de peintures automobiles rouges permet de distinguer un certain nombre de groupes en fonction des différentes techniques analytiques employées. La spectroscopie infrarouge permet ainsi de définir 22 groupes distingués en fonction des types de résines, additifs et pigments présents. La spectroscopie Raman permet, quant à elle, de distinguer 11 groupes lorsqu'une longueur d'onde laser de 785nm est employée, alors que l'utilisation d'un laser à 488nm permet de définir 15 groupes différents en fonction de la composition en pigments selon la caractérisation des spectres. La combinaison d'informations des trois techniques spectroscopiques permet donc une discrimination plus importante entre les échantillons que lorsque les méthodes analytiques sont considérées indépendamment. La caractérisation chimique combinée des peintures analysées à l'aide des spectroscopies infrarouge et Raman permet en effet de distinguer 35 groupes d'échantillons (Tableau 38).

Tableau 38 : Récapitulatif des caractérisations chimiques liées aux échantillons de peintures automobiles rouges de cette thèse, en fonction de l'interprétation des spectres infrarouges (FTIR) et Raman (488nm et 785nm). Les échantillons sont présentés par groupe en fonction des caractéristiques chimiques qu'ils partagent (FTIR + Raman). Les valeurs inconnues sont indiquées par "NA".

GRUPE	ECHANTILLON	MARQUE	ANNÉE	FTIR	RAMAN 785NM	RAMAN 488NM	
1	DL_017	Fiat	1999	ACR+MEL	PR104	PR104+PR177	RÉSINES ACR
2	BKA_013	Kia	2012	ACR+MEL	PR264	PR264	
3	DL_009	Nissan	1998	ACR+MEL+PR179	NA	PR179	
4	INCC_011	Nissan	1997	ACR+MEL+STY	PR254+PR170	PR254+PR170	
5	BKA_003	Ford	2009	ACR+MEL+STY+BaSO4	NA	PR179	
	BKA_004	Chrysler	1995	ACR+MEL+STY+BaSO4	NA	PR179	
	BKA_005	Ford	2009	ACR+MEL+STY+BaSO4	NA	PR179	
6	BKA_006	Ford	2011	ACR+MEL+STY+PR179	NA	PR179	
7	DL_007	Daihatsu	2003	ACR+MEL+STY+PR254	PR254	PR254+PR122	
	DL_020	Ford	1999	ACR+MEL+STY+PR254	PR254	PR254+PR122	
	DL_022	Peugeot	1990	ACR+MEL+STY+PR254	PR254	PR254+PY83	
9	BKA_008	Fiat	2011	ALK IPH+MEL	NA	NA	RÉSINES ALK IPH
10	BKA_015	BMW	1994	ALK IPH+MEL	NA	PR179+PR122	
11	DL_001	Alfa Romeo	2003	ALK IPH+MEL	PR170	PR170	
	DL_003	Alfa Romeo	2002	ALK IPH+MEL	PR170	PR170	
	INCC_001	Citroen	2004	ALK IPH+MEL	PR170	PR170	
12	BKA_017	Renault	2000	ALK IPH+MEL	PR177	PR177	
13	INCC_017	Toyota	1993	ALK IPH+MEL	PR179	PR179	
14	BKA_001	Renault	1998	ALK IPH+MEL	PR264	NA	
15	BKA_009	Skoda	1997	ALK IPH+MEL+PR179	NA	PR179	
	BKA_012	Ford	2007	ALK IPH+MEL+PR179	NA	PR179	
	BKA_018	Ford	1999	ALK IPH+MEL+PR179	NA	PR179	
	BKA_020	Fiat	1993	ALK IPH+MEL+PR179	NA	PR179	
	BKA_022	Skoda	1997	ALK IPH+MEL+PR179	NA	PR179	
	DL_005	Renault	1998	ALK IPH+MEL+PR179	NA	PR179	
	DL_011	Volvo	1999	ALK IPH+MEL+PR179	NA	PR179	
	DL_016	Peugeot	1998	ALK IPH+MEL+PR179	NA	PR179	
	INCC_003	Alfa Romeo	1998	ALK IPH+MEL+PR179	NA	PR179	
	INCC_010	Skoda	1998	ALK IPH+MEL+PR179	NA	PR179	
	INCC_015	Opel	1993	ALK IPH+MEL+PR179	NA	PR179	
16	BKA_007	Skoda	2001	ALK IPH+MEL+STY+PR179	NA	PR179	
17	DL_006	Renault	1991	ALK OPH+MEL	PR104	PR104+PR177	RÉSINES ALK OPH
18	INCC_014	Citroen	1993	ALK OPH+MEL	PR122	PR122	
19	INCC_013	Fiat	1988	ALK OPH+MEL	PR170	PR170	
20	INCC_004	VW	1994	ALK OPH+MEL	PR178	PR178	
	INCC_005	VW	1989	ALK OPH+MEL	PR178	PR178	
	INCC_009	VW	1989	ALK OPH+MEL	PR178	PR178	
21	INCC_012	Opel	1992	ALK OPH+MEL	PR178+PR170	PR178+PR170	
22	INCC_018	Opel	1992	ALK OPH+MEL+BaSO4	NA	NA	
23	INCC_007	Alfa Romeo	1990	ALK OPH+MEL+PR254	PR254+PR170	PR170	
24	INCC_019	Skoda	1996	ALK OPH+MEL+PR254	PR254+PR170	PR254+PR170	
25	BKA_010	Mercedes	2006	PUR	PR264	PR264	RÉSINES PUR
26	DL_013	VW	2001	PUR+ACR+MEL+PR254	PR254	PR254+PY3	
27	DL_008	Mitsubishi	1997	PUR+ACR+PR179	NA	PR179	
	DL_010	Rover	1999	PUR+ACR+PR179	NA	PR179	
28	BKA_011	Peugeot	2012	PUR+ALK IPH	PR264	PR264	
29	DL_014	Audi	1997	PUR+ALK IPH+STY+PR254	PR254	PR254	
30	BKA_002	Volvo	2007	PUR+ALK OPH+PR179	NA	PR179	
31	DL_019	Renault	2002	PUR+ALK OPH+PR179	PR179	PR179	
32	BKA_021	Porsche	2014	PUR+MEL	NA	PR179	
33	BKA_019	Audi	2006	PUR+MEL+PR179	NA	PR179	
34	DL_015	VW	1999	PUR+PR179	NA	PR179	
	INCC_008	VW	1998	PUR+PR179	NA	PR179	
35	DL_021	Seat	2013	PUR+PR254	PR254	PR254	

La Figure 181 permet de visualiser la répartition des différentes combinaisons de caractérisations données par les trois techniques spectroscopiques. Le plus grand groupe d'échantillons est caractérisé par la présence d'une résine alkyde iso-phthalique associée au pigment PR179 (par spectroscopie infrarouge), qui est confirmé par la spectroscopie Raman avec un laser à 488nm (ALK IPH MEL PR179/NA/PR179). Ce groupe représente environ 20% des échantillons de cette étude. Suivent ensuite trois groupes de trois échantillons (6% de l'échantillonnage chacun, ACR MEL STY BaSO4/NA/PR179, ALK IPH MEL/PR170/PR170 et ALK OPH MEL/PR178/PR178) et trois groupes de deux échantillons (4% de l'échantillonnage chacun, PUR ACR PR179/NA/PR179, PUR MEL STY PR 254/PR254/PR254+PR122 ET PUR PR179/NA/PR179). L'autre moitié des échantillons (52%, 28/54 échantillons) forme des groupes d'échantillons individuels, sur la base de ces combinaisons d'informations spectroscopiques.

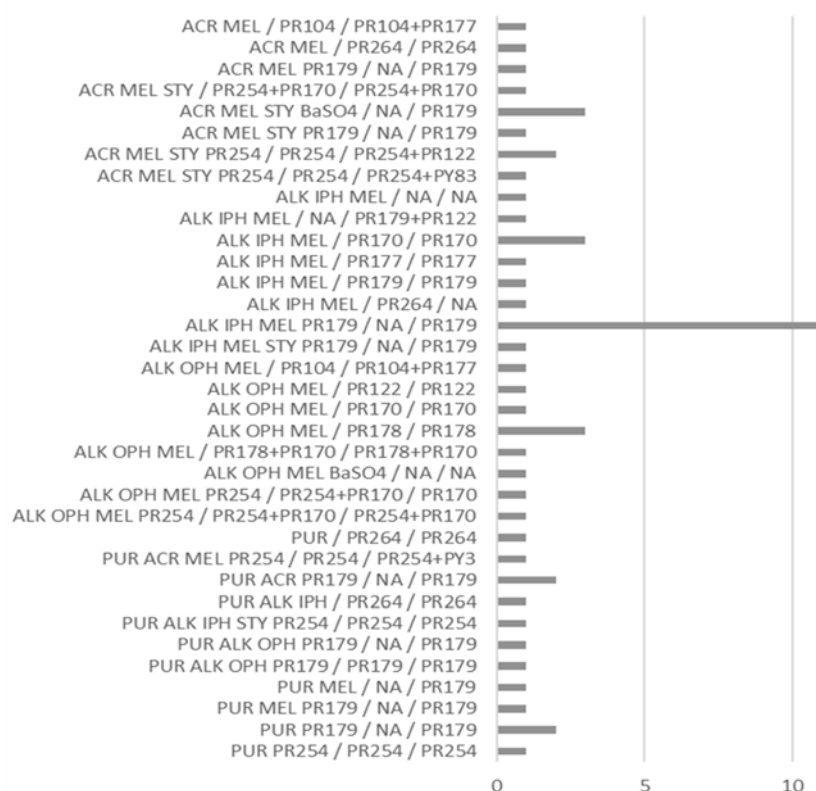


Figure 181 : Proportion d'échantillons en fonction de la combinaison des caractérisations infrarouge et Raman (785nm et 488nm). 35 groupes (combinaisons) peuvent être distingués. La nomenclature des groupes est sous la forme "XX/YY/ZZ", où XX correspond à la caractérisation selon la FTIR, YY correspond à la caractérisation selon le laser 785nm et ZZ à la caractérisation selon le laser à 488nm.

Ces représentations des combinaisons de caractérisations en fonction des trois différentes techniques spectroscopiques (Tableau 38, Figure 181) permettent de mettre en évidence la complémentarité des techniques, mais également le faible apport de la spectroscopie Raman lorsqu'un laser à 785nm est employé sur l'échantillonnage de cette étude. En effet, seuls 20 échantillons (37%) présentent une caractérisation supplémentaire par l'information Raman (785nm) en comparaison de celle obtenue par FTIR. En comparaison, 28 échantillons (52%) présentent une caractérisation supplémentaire par le signal Raman avec un laser à 488nm, par rapport à celle donnée par la spectroscopie infrarouge.

13.2.1 MATÉRIEL & MÉTHODES

Les données utilisées dans le cadre de cette application proviennent des analyses effectuées sur l'ensemble des échantillons de peintures automobiles rouges (provenant de 54 véhicules) décrits précédemment. Les spectres récoltés résultent autant d'analyses par spectroscopie Raman (pour les deux longueurs d'onde laser utilisées : 488nm et 785nm), que des mesures effectuées à l'aide de la spectroscopie infrarouge (FTIR).

Les paramètres généraux du spectromètre Raman employé, Renishaw Invia Reflex, sont résumés ci-dessous :

- Laser 785nm (Puissance max. de 210mW à la source, 120mW à l'échantillon)
- Laser 488nm (Puissance max. de 85mW à la source, 14mW à l'échantillon)
- Microscope optique avec objectif 50x
- Ouverture de la fente (slit) du spectrographe : 65 μ m
- Réseau de diffraction de 1'200 l/mm (785nm), 1'800 l/mm (488nm)
- Capteur CCD 1024x256px (taille d'un pixel : 26 μ m), convertisseur 16bits.
- 5 spectres par échantillon (et par laser)

La procédure complète d'acquisition de spectres Raman, comprenant les étapes de calibrations des axes énergétiques et d'intensités, est appliquée aux analyses effectuées à l'aide des deux longueurs d'onde laser.

Les paramètres pour les analyses à l'aide du spectromètre infrarouge, Thermo Nicolet 6700 FTIR, sont les suivants :

- Transmission à travers une semi-cellule diamant (échantillon déposé sur une pastille de diamant) sur la platine du microscope couplé au spectromètre
- Microscope optique avec objectif 32x Infinity Replachromat
- Détecteur de type tellurure de mercure-cadmium (MCT)
- Signal correspondant à l'accumulation de 32 scans
- Fenêtre de mesure adaptée en fonction de l'épaisseur de la couche de couleur considérée
- Le domaine spectral est compris entre 3600-2730 cm^{-1} et entre 1830-650 cm^{-1}
- 5 spectres par échantillon

Le processus de prétraitement de spectres tel que décrit auparavant est appliqué à tous les spectres Raman et infrarouges de cette étude (rayons cosmiques pour les spectres Raman, interpolation, correction de ligne de base polynomiale, normalisation SNV). Tous les prétraitements sont effectués à l'aide de routines développées sur le logiciel libre « R, version 3.0.2 ».

Une matrice combinée est créée, contenant les données provenant des trois techniques spectroscopiques (Raman 785nm, Raman 488nm, FTIR). Cette matrice totalise 5'954 variables pour l'ensemble des 270 acquisitions (5 mesures par échantillon) effectuées sur les trois types de spectroscopie. La méthode CCSWA est implémentée à l'aide d'un algorithme sur le logiciel « Matlab version R2011b (7.13.0.564) » (Hanafi, 2003).

13.2.2 COMBINAISON DES DONNÉES RAMAN 488NM ET 785NM

La méthode multi-blocs (CCSWA) est tout d'abord évaluée par son application aux données combinées provenant des analyses par spectroscopie Raman. Les spectres produits par les deux longueurs d'onde laser, 488nm et 785nm, sont pris en considération sous la forme de blocs. Chaque bloc comprend les 270 spectres correspondant aux mesures effectuées sur les 54 échantillons de peintures automobiles rouges. Ces deux blocs sont ensuite analysés à l'aide de l'algorithme CCSWA afin d'explorer la structure des données Raman combinées.

Les poids spécifiques (variances expliquées) de l'analyse en composantes communes des deux blocs (488nm et 785nm) sont listés dans le Tableau 39.

Tableau 39 : Variance expliquée (%) par les 7 composantes communes (q1 à q7) pour chacun des blocs (Raman 488nm et 785nm). La valeur indiquée entre parenthèses correspond au pourcentage de variance cumulée pour chaque bloc.

	q1	q2	q3	q4	q5	q6	q7
Raman 488nm	28.3 (28.3)	18.8 (47.1)	13.9 (61.0)	8.5 (69.5)	4.2 (73.7)	2.7 (76.4)	4.5 (80.9)
Raman 785nm	39.9 (39.9)	7.4 (47.2)	3.9 (51.1)	5.3 (56.4)	6.0 (62.4)	4.2 (66.6)	0.8 (67.3)

L'étude du Tableau 39 permet de mettre en évidence une proportion importante de la variance cumulée du bloc des analyses Raman 488nm (80.9%) expliquée par les 7 premières composantes communes du modèle CCSWA. La variance cumulée du bloc Raman 785nm, expliquée par le modèle (7 premières composantes communes), est plus restreinte et ne représente que 67.3% de la variance totale du bloc. Cela indique une plus grande part d'information apportée par le bloc Raman 488nm dans le modèle par rapport au bloc Raman 785nm.

L'étude des caractérisations en pigments données par l'interprétation visuelle des spectres Raman (Tableau 40) permet de mettre en évidence cette différence d'information apportée par l'une ou l'autre des longueurs d'onde laser sur l'échantillonnage de peintures automobiles rouges. En effet, seuls les échantillons INCC_007 et BKA_001 (indiqués en italique dans le Tableau 40) permettent d'apporter une caractérisation supplémentaire par la spectroscopie Raman avec un laser à 785nm, par rapport à celle fournie par l'utilisation d'une longueur d'onde laser de 488nm. Néanmoins, l'absence de signal en fonction du laser employé (le plus souvent due à un spectre présentant une forte composante de fluorescence) constitue une information supplémentaire, bien que cela ne puisse participer à la caractérisation en pigments de l'échantillon concerné. Cela permet, par exemple, de faire la distinction entre les échantillons constituant le groupe 8 de ceux formant le groupe 9 (Tableau 40). Ce dernier étant composé d'échantillons caractérisés par le pigment PR179 par les deux techniques spectroscopiques, alors que les peintures du groupe 8 ne sont pas caractérisés par l'utilisation d'une longueur d'onde de 785nm. En combinant ainsi les informations apportées par la spectroscopie Raman à l'aide des deux longueurs d'onde laser considérées (488nm et 785nm), il est possible de constituer 18 groupes d'échantillons différenciés par leur caractérisation en pigments. La combinaison des données Raman apporte donc une information supplémentaire par rapport à l'utilisation indépendante des spectres analysés par les deux longueurs d'onde laser. En effet, la caractérisation en pigments à l'aide du laser 785nm permettait de mettre en évidence 11 groupes d'échantillons, alors que celle effectuée avec le laser 488nm distinguait 15 groupes distincts.

Tableau 40 : Récapitulatif des caractérisations en pigments apportées par les spectres Raman analysés à l'aide des lasers 785nm et 488nm. Les échantillons sont classés en fonction des caractérisations combinées provenant des deux techniques Raman. Les échantillons partageant la même combinaison d'information sont distingués sous la forme de groupes. Les valeurs non définies sont indiquées par la mention "NA".

GRUPE	ECHANTILLON	MARQUE	ANNÉE	CODE COULEUR	RAMAN 785NM	RAMAN 488NM	
1	BKA_008	Fiat	2011	705 Magenta Red	NA	NA	NA
	INCC_018	Opel	1992	567 Toskana Rot	NA	NA	
2	DL_006	Renault	1991	727 Rouge Vif	PR104	PR104+PR177	Inorga
	DL_017	Fiat	1999	172 Rosso Andaluso	PR104	PR104+PR177	
3	INCC_014	Citroen	1993	EJV Rouge Mandarin	PR122	PR122	Q
4	DL_001	Alfa Romeo	2003	130 Alfa Red	PR170	PR170	NAS
	DL_003	Alfa Romeo	2002	130 Alfa Red	PR170	PR170	
	INCC_001	Citroen	2004	KJF Rouge Ardant	PR170	PR170	
	INCC_013	Fiat	1988	196 Vermelho Imola	PR170	PR170	
5	BKA_017	Renault	2000	B76 Rouge de Feu	PR177	PR177	A
6	INCC_004	VW	1994	9310 Tornado Red	PR178	PR178	Pérylène
	INCC_005	VW	1989	9321 Rot	PR178	PR178	
	INCC_009	VW	1989	9321 Rot	PR178	PR178	
7	INCC_012	Opel	1992	630 Karmin Rot	PR178+PR170	PR178+PR170	
8	BKA_002	Volvo	2007	478 Rouge Erable	NA	PR179	
	BKA_003	Ford	NA	8RQ Sangria Red	NA	PR179	
	BKA_004	Chrysler	1995	KRC Radiant Fire	NA	PR179	
	BKA_005	Ford	NA	8RQ Sangria Red	NA	PR179	
	BKA_006	Ford	2011	BRREWTA Red Candy	NA	PR179	
	BKA_007	Skoda	2001	F3V Sensual Red	NA	PR179	
	BKA_009	Skoda	1997	9880 Rot Solitaire	NA	PR179	
	BKA_012	Ford	2007	4SVE Deep Rosso	NA	PR179	
	BKA_018	Ford	1999	XSC2761 Pepper Red	NA	PR179	
	BKA_019	Audi	2006	Z3F Granatrot	NA	PR179	
	BKA_020	Fiat	1993	121 Rosso Etna	NA	PR179	
	BKA_021	Porsche	2014	8L1 Amaranthrot	NA	PR179	
	BKA_022	Skoda	1997	9885 HotChilli Red	NA	PR179	
	DL_005	Renault	1998	783 Rouge Nacre	NA	PR179	
	DL_008	Mitsubishi	1997	R51 Flame Red	NA	PR179	
	DL_009	Nissan	1998	AP0 Cinnabar Red	NA	PR179	
	DL_010	Rover	1999	1217 Nightfire Red	NA	PR179	
	DL_011	Volvo	1999	322 Flame Red	NA	PR179	
	DL_015	VW	1999	LB3Y Colorado Red	NA	PR179	
	DL_016	Peugeot	1998	EKM Rouge Marquise	NA	PR179	
INCC_003	Alfa Romeo	1998	195A Rosso Proteo	NA	PR179		
INCC_008	VW	1998	LB3Y Colorado Red	NA	PR179		
INCC_010	Skoda	1998	9885 HotChilli Red	NA	PR179		
INCC_015	Opel	1993	549 Marseillerot	NA	PR179		
9	DL_019	Renault	2002	B76 Rouge de Feu	PR179	PR179	
	INCC_017	Toyota	1993	3E6 Red	PR179	PR179	
10	BKA_015	BMW	1994	286 Cordoba Red	NA	PR179+PR122	
11	DL_014	Audi	1997	LY3D Tornado Red	PR254	PR254	DPP
	DL_021	Seat	2013	9M9M Rojo Emocion	PR254	PR254	
12	DL_007	Daihatsu	2003	R29 Red	PR254	PR254+PR122	
	DL_020	Ford	1999	EZ Rio Red	PR254	PR254+PR122	
13	DL_013	VW	2001	LP3G Flash Red	PR254	PR254+PY3	
14	DL_022	Peugeot	1990	EKG Rouge Ecarlate	PR254	PR254+PY83	
15	INCC_007	Alfa Romeo	1990	130 Alfa Red	PR254+PR170	PR170	
16	INCC_011	Nissan	1997	AR2 Active Red	PR254+PR170	PR254+PR170	
	INCC_019	Skoda	1996	8290 Romantic Red	PR254+PR170	PR254+PR170	
17	BKA_001	Renault	1998	713 Rouge Cerise	PR264	NA	
18	BKA_010	Mercedes	2006	3594 Blaze Red	PR264	PR264	
	BKA_011	Peugeot	2012	EPY Rouge Rubi	PR264	PR264	
	BKA_013	Kia	2012	AA1 Infrared 2	PR264	PR264	

La Figure 182 illustre la répartition des échantillons de peintures automobiles de cette étude en fonction de la combinaison des caractérisations provenant des spectres Raman réalisés à l'aide des lasers 785nm et 488nm. Les échantillons se distinguent selon huit classes chimiques principales ainsi qu'un groupe de deux échantillons (4% de l'échantillonnage), ne présentant pas de signal en dehors d'une forte de fluorescence. Les peintures présentant des pigments de type pérylène et ses mélanges sont les plus représentées (présents dans 57% des échantillons), suivies de la classe chimique des dicétopyrrolopyrroles et ses mélanges (DPP, 24%), des naphthols et ses mélanges (NAS, 15%), puis les pigments de type quinacridone (Q, 7%), aminoanthraquinone (A, 6%), inorganique (Inorga, 4%), arylide (AR, 2%) et diarylide (DAR, 2%).

Le groupe d'échantillons le plus important est caractérisé par la combinaison d'information "NA/PR179" provenant des analyses Raman à l'aide des deux longueurs d'onde laser.

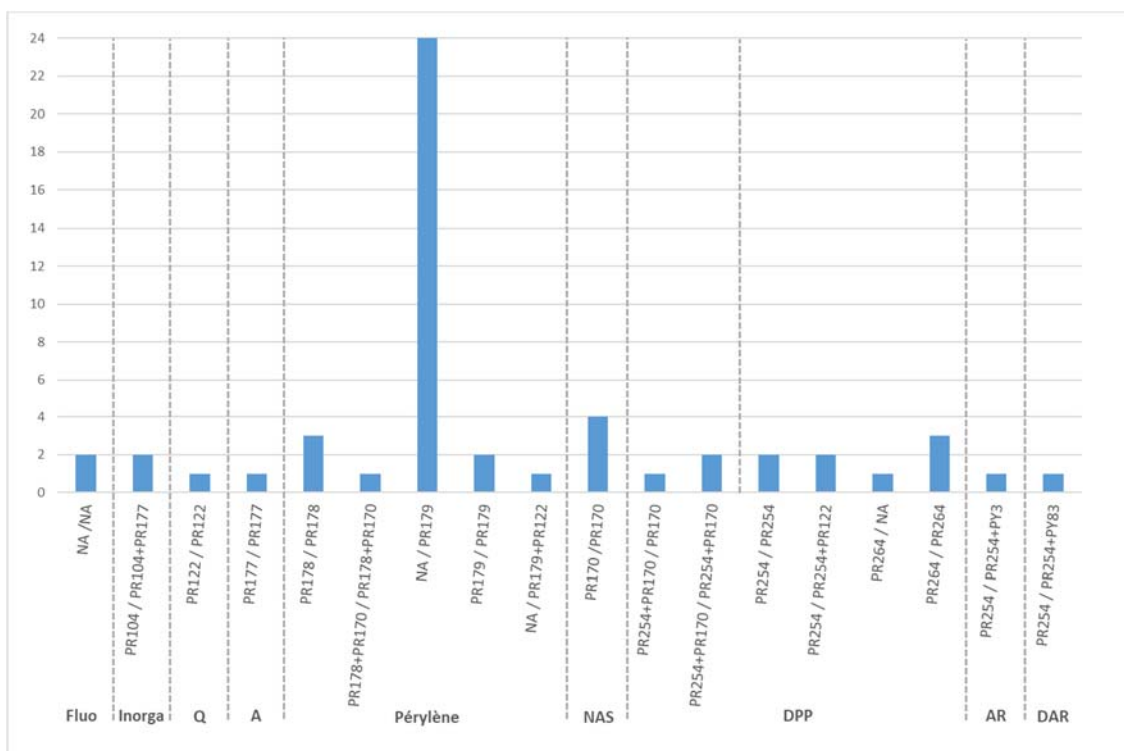


Figure 182 : Répartition des caractérisations Raman (785nm et 488nm) au sein de l'échantillonnage de peinture des 54 véhicules. Les répartitions sont indiquées en fonction des classes chimiques et des pigments et mélanges de pigments présents. La nomenclature des groupes est sous la forme "XX/YY", où XX correspond à la caractérisation selon le laser 785nm et YY à la caractérisation selon le laser à 488nm.

La projection des scores selon les trois premières composantes communes (représentant respectivement 61% et 51% de la variance totale des blocs Raman 488nm et 785nm) est représentée sur la Figure 183. Cette représentation de l'information des spectres Raman des deux longueurs d'onde laser combinées permet d'étudier la structure commune des données par une importante réduction de la dimensionnalité, en représentant un maximum de la variance présente dans les 3'902 variables de départ (2'100 pour le bloc Raman 488nm, 1'800 pour le bloc Raman 785nm), dans les premières composantes communes. De plus, l'algorithme CCSWA, présenté en détails dans un chapitre dédié précédemment, permet de donner la même importance (poids) aux deux blocs, afin d'éviter une prépondérance due à un plus grand nombre de variables dans un des blocs.

La structure commune des données représentée par les trois premières composantes communes (q1 à q3, Figure 183) permet de mettre en évidence des groupes d'échantillons se distinguant en fonction de leur caractérisation en pigments. Un total de 17 groupes d'échantillons sur les 18, définis sur la base des caractérisations visuelles (Tableau 40), peuvent être distingués par l'observation des dispersions des spectres (points) sur les projections en fonction des trois premières composantes communes.

Seuls les échantillons appartenant au groupes 8 et 9, selon la notation du Tableau 40, ne peuvent être distingués sur la base de la dispersion des spectres les composant. Les projections selon les premières composantes communes ne permettent pas de distinguer les échantillons caractérisés par le pigment PR179 par les deux techniques spectroscopiques (groupe 9, "PR179/PR179"²) de ceux caractérisés uniquement par l'utilisation d'un laser à 488nm (groupe 8, "NA/PR179"²). Plus précisément, seul l'échantillon INCC_017 (groupe 9) n'est pas différenciés des échantillons du groupe 8 par l'observations de ces projections. En effet, l'échantillon DL_019 (groupe 9) forme bien une dispersion de points distinguables du groupe 8 (indiquée sur la Figure 183), suivant logiquement la différence de combinaisons d'informations entre les deux groupes ("NA/PR179"² et "PR179/PR179"² pour les groupes 8 et 9, respectivement)

Le complément d'information apporté par la combinaison des données, provenant des spectres acquis à l'aide des deux lasers considérés, peut être également observé sur les projections en fonction des premières composantes communes (Figure 183). Ainsi, l'échantillon présentant la combinaison d'information "PR254+PR170/PR170"² (INCC_007, groupe 15, Tableau 40) est différencié des échantillons présentant la combinaison de caractérisation "PR254+PR170/PR254+PR170"² (INCC_011 et INCC_019, groupe 16, Tableau 40). De même, l'échantillon présentant la caractérisation "PR264/NA"² (BKA_001, groupe 17, Tableau 40) est différencié des échantillons présentant la combinaison "PR264/PR264"² (BKA_010, BKA_011 et BKA_013, groupe 18, Tableau 40).

L'information supplémentaire apportée par la combinaison des données, par rapport aux structures étudiées indépendamment pour chaque longueur d'onde laser, est confirmée par l'étude des projections selon les premières composantes communes d'un modèle multi-blocs de type CCSWA. De plus, l'absence de signal permettant une caractérisation constitue en soi une information permettant la distinction d'échantillons entre eux.

² Selon la nomenclature de type "XX/YY", où XX correspond à la caractérisation en pigment selon le signal à l'aide du laser 785nm et YY à la caractérisation donnée par les spectres produits avec un laser à 488nm.

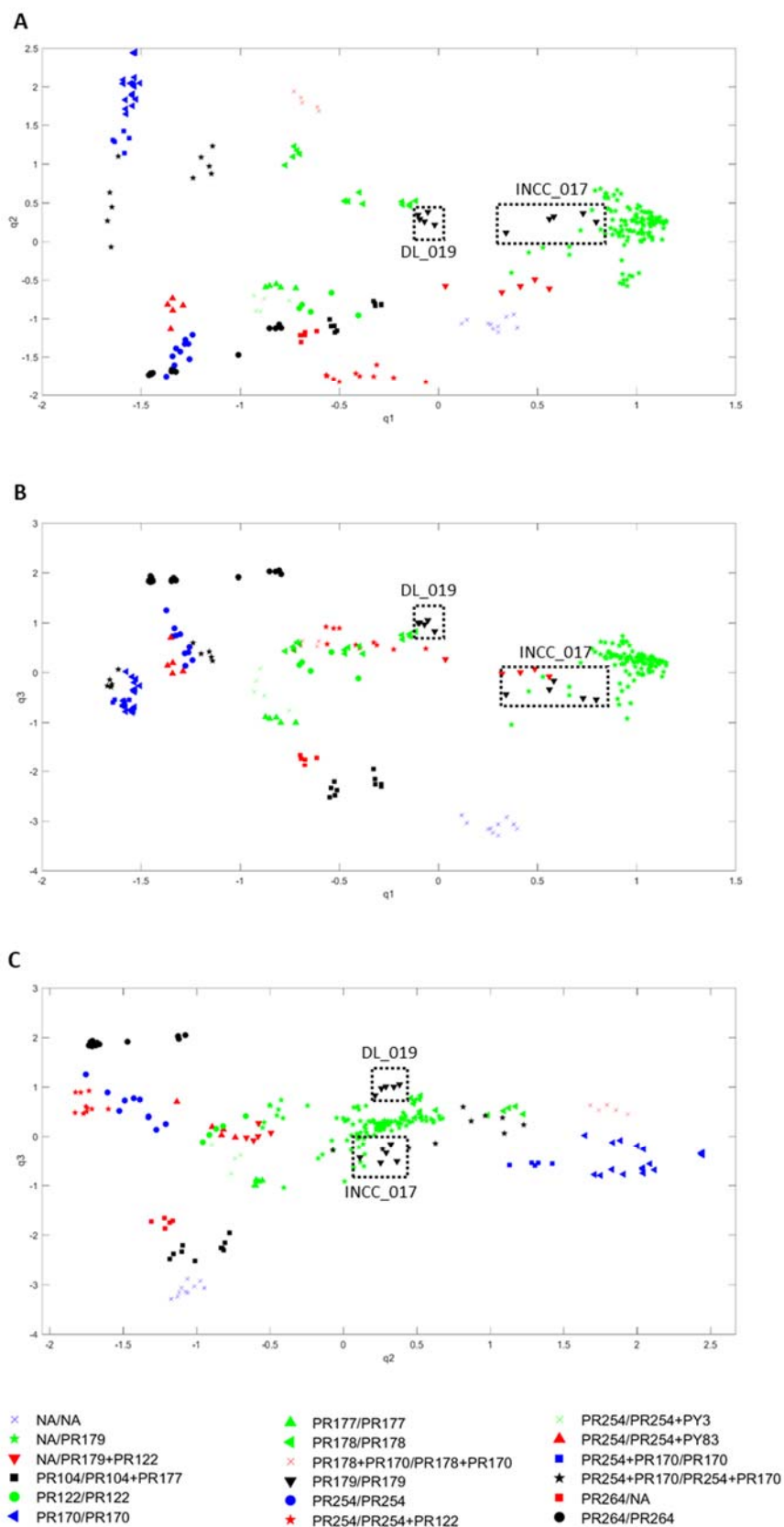


Figure 183 : Projection des scores selon les trois premières composantes communes (q1 à q3) du modèle CCSWA. Les échantillons sont représentés par des points de couleurs et formes différentes en fonction de la combinaison des caractérisations en pigments. La nomenclature des points est sous la forme "XX/YY", où XX correspond à la caractérisation en pigment(s) selon le laser à 785nm, et YY correspond à la caractérisation en pigment(s) selon le laser à 488nm.

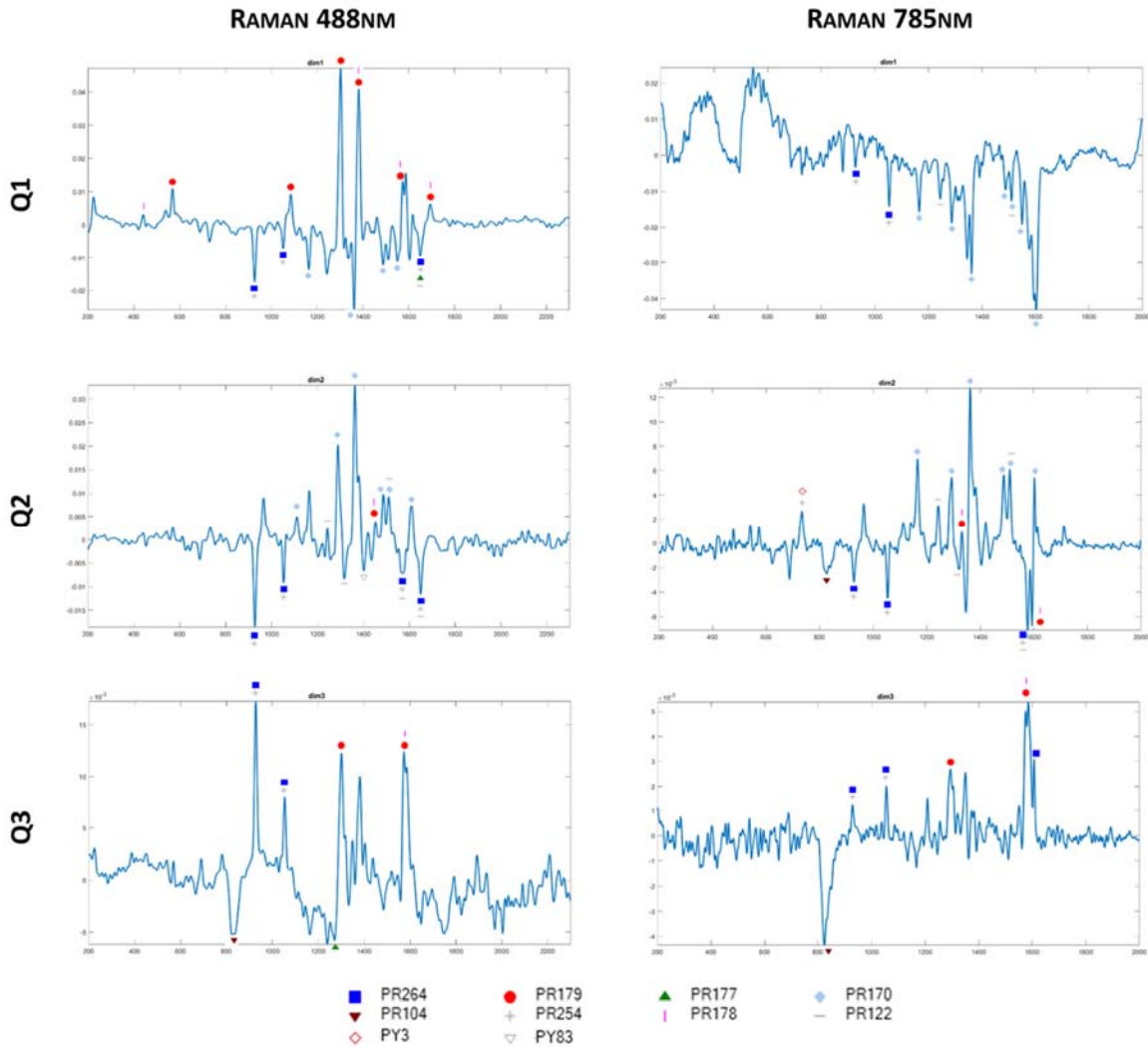


Figure 184 : Poids des trois premières composantes communes (q1 à q3) du modèle CCSWA sur les données Raman 488nm et 785nm, respectivement. Les nombres d'ondes correspondant à des pics distinctifs des pigments caractérisés sont mis en évidence à l'aide de différentes formes et couleurs.

L'étude des poids des variables de départ par rapport aux composantes communes, pour chacun des blocs (Figure 184), permet de confirmer l'origine chimique des structures mises en évidence dans les projections des trois premières composantes communes du modèle CCSWA (Figure 183).

Ainsi, la première composante commune (q1) est majoritairement influencée par la séparation entre les échantillons présentant des pigments de type pérylène (PR178 et PR179), de ceux présentant des pigments de types dicétopyrrolopyrrole (DPP, PR254 et PR264) et naphthol (NAS, PR170). Cette séparation apportée par la première composante commune n'est néanmoins pas aussi marquée pour le bloc Raman 785nm qui présente un signal fortement bruité pour les valeurs positives des poids associés à q1. Ceci s'explique par le fait qu'un nombre important des échantillons présentant le pigment PR179 possèdent un spectre très bruité, majoritairement représentés par un signal typique de fluorescence, lorsqu'ils sont analysés à l'aide d'une longueur d'onde laser de 785nm. Les poids liés au bloc Raman 785nm permettent néanmoins d'accentuer la distinction des échantillons présentant des pigments de type NAS (PR170) du reste de l'échantillonnage, par des valeurs négatives.

La seconde composante commune (q_2) est influencée majoritairement par la présence de pigments de type naphthol (NAS) d'une part (valeurs positives), et d'autre part par des échantillons présentant des pigments de type dicétopyrrolopyrrole (DPP, valeurs négatives). Les deux blocs présentent la même distinction générale entre ces classes de pigments pour cette composante commune. Le bloc Raman 785nm inclue en outre le signal correspondant au pigment PY3 (valeurs positives) et celui correspondant au pigment inorganique PR104 (valeurs négatives) aux poids relatifs à q_2 .

Finalement, la troisième composante commune (q_3) est majoritairement liée à la distinction entre les peintures présentant le pigment inorganique PR104, des échantillons présentant des pigments de types DPP et pérylène (PR254/PR264 et PR178/PR179, respectivement). Bien que les deux blocs présentent globalement les mêmes types de liens chimiques pour cette composante commune, les poids liés au bloc Raman 785nm permettent de distinguer le pigment PR264, par un pic caractéristique à $1'608\text{cm}^{-1}$. Cela permet d'expliquer les projections relatives à la troisième composante commune (q_3), où les échantillons caractérisés par le pigment PR264 par les deux techniques spectroscopiques (indiqué par "PR264/PR264" sur la Figure 183), sont distinguables des autres spectres.

L'étude des premières composantes communes de cet algorithme multi-blocs (CCSWA) permet de déduire les groupes principaux des spectres Raman des couches de couleur de peintures automobiles analysés à l'aide de deux lasers différents. Le lien de ces structures avec l'information chimique donnée par les pigments présents est confirmé par l'étude des poids des premières composantes communes. Les mêmes groupes principaux peuvent être déduits par rapport à la combinaison résultant de la caractérisation effectuée par l'analyse visuelle des spectres Raman (pour les deux longueurs d'onde laser considérées). Cette analyse exploratoire permet donc d'obtenir une information similaire à l'aide des projections selon les premières composantes communes, et donc en une seule étape de visualisation de la structure commune aux deux types de données Raman (488nm et 785nm).

Une représentation des projections des spectres Raman, provenant des analyses effectuées avec un laser à 488nm, en fonction des trois premières composantes principales permet une comparaison avec l'outil multi-blocs combinant les données des deux lasers. La Figure 185 illustre la PCA présentée auparavant concernant les données Raman 488nm. Les points sont néanmoins représentés en fonction des caractérisations combinées entre les données provenant des deux longueurs d'onde laser (785nm et 488nm). Cela permet d'observer les différences apportées par la combinaison des informations sur les projections multi-blocs (Figure 183), par rapport à la PCA de la spectroscopie Raman 488nm seule (Figure 185). La structure générale des données combinées est semblable à celle observée uniquement à l'aide du laser à 488nm. L'apport des données produite à l'aide du laser à 785nm est néanmoins visible en comparaison avec les projections selon les composantes communes du modèle CCSWA. En effet, les spectres des échantillons caractérisés "PR254+PR170/PR170" (selon la nomenclature "XX/YY", où XX représente la caractérisation selon les données Raman 785nm, et YY la caractérisation selon les données Raman 488nm) sont distingués des spectres caractérisés "PR170/PR170" lors de l'utilisation des données combinées, alors qu'ils forment des dispersions non différenciées sur les projections de la PCA des données provenant du laser 488nm uniquement. Il en est de même pour la distinction entre les échantillons caractérisés "PR264/NA" et les échantillons "PR104/PR104+PR177" qui sont distingués lors de la combinaison des informations provenant de l'utilisation des deux lasers. Finalement, les échantillons caractérisés "PR179/PR179" sont également distinguables pour partie ("DL_019") des échantillons caractérisés "NA/PR179" lors de la combinaison des données.

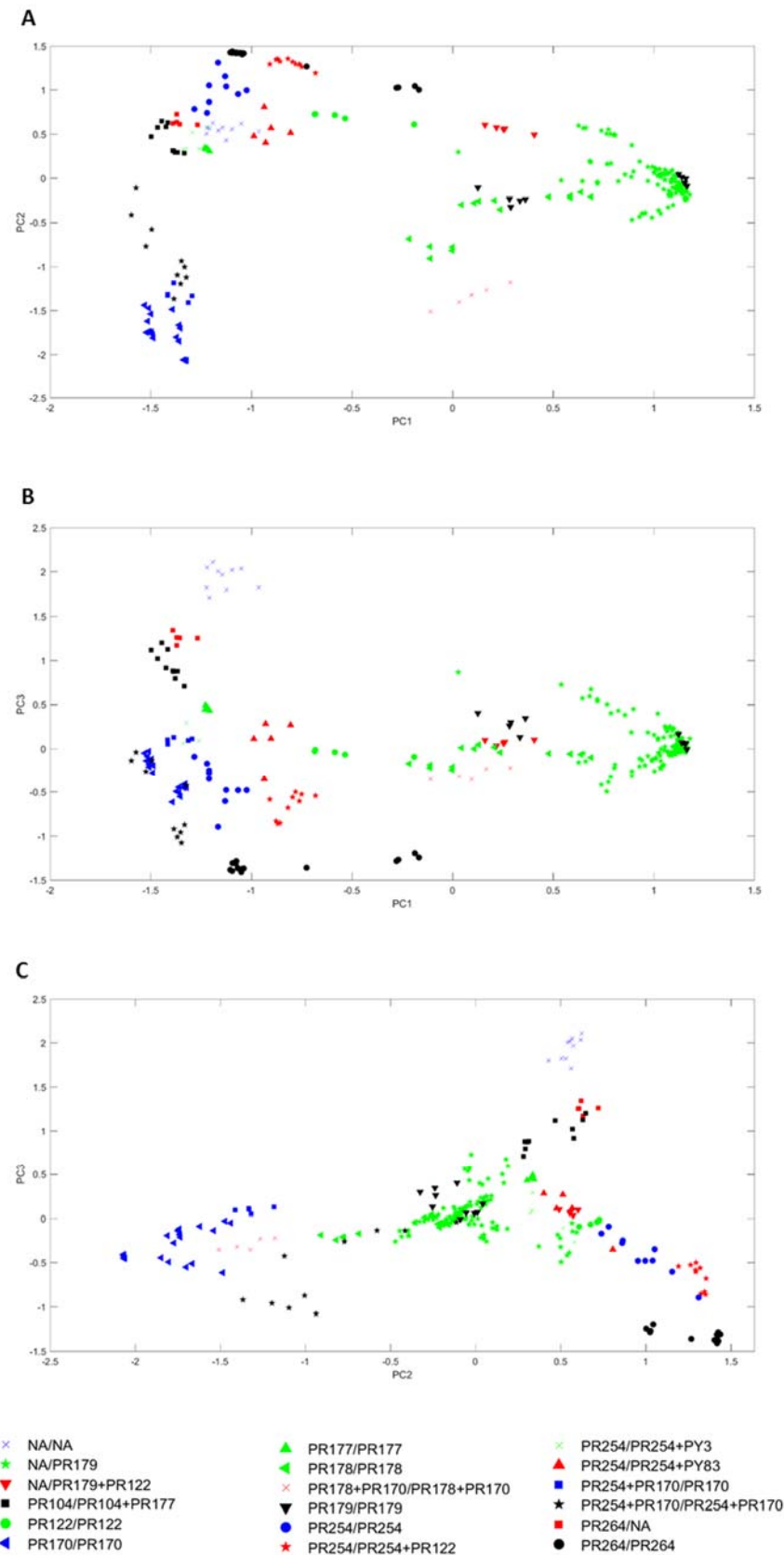


Figure 185 : Projection des scores des spectres Raman, acquis avec un laser à 488nm, selon les trois premières composantes principales (PC1 à PC3) du modèle PCA. Les échantillons sont représentés par des points de couleurs et formes différentes en fonction de la combinaison des caractérisations en pigments. La nomenclature des points est sous la forme "XX/YY", où XX correspond à la caractérisation en pigment(s) selon le laser à 785nm, et YY correspond à la caractérisation en pigment(s) selon le laser à 488nm.

L'observation des projections du modèle multi-blocs (CCSWA) en tenant compte uniquement de l'échantillon duquel sont issus les spectres Raman, permet de définir des groupes de spectres indifférenciés en fonction de la dispersion de leurs scores dans les projections selon les composantes communes du modèle (Figure 186). De cette façon, les groupes observés dépendent uniquement du recoupement des dispersions des spectres représentés dans le nouvel espace créé par l'algorithme multi-blocs (CCSWA). Les échantillons présentant des spectres se recoupant avec d'autres, selon les sept premières composantes communes, sont considérés comme indifférenciés dans cet espace.

En procédant de la sorte, 31 groupes peuvent être distingués par l'observation des scores du modèle (Tableau 41). A titre d'exemple, la dispersion des spectres de l'échantillon "INCC_001", se chevauche avec les dispersions des spectres "DL_001" et "DL_003" (groupe 4, Figure 186) sur les projections selon les deux premières composantes communes. Or, l'observation selon la troisième composante commune (q3) permet de faire une nette différence entre cet échantillon et les échantillons du groupe 4 (entourés de traits-tillés sur la Figure 186c).

Les spectres de 27 échantillons ne peuvent pas être séparés des autres et forment quatre groupes d'échantillons indifférenciés, mis en évidence dans la première moitié du Tableau 41 et par des traits-tillés sur la Figure 186.

Tableau 41 : Propriétés des groupes d'échantillons non différenciés par observation des dispersions des spectres Raman (785nm et 488nm) dans les projections dans l'espace créé par l'algorithme multi-blocs (CCSWA).

GRUPE	ECHANTILLON	MARQUE	ANNÉE	CODE COULEUR	RAMAN 785NM	RAMAN 488NM	
1	BKA_002	Volvo	2007	478 Rouge Erable	NA	PR179	Groupes d'échantillons indifférenciés
	BKA_004	Chrysler	1995	KRC Radiant Fire	NA	PR179	
	BKA_006	Ford	2011	BRREWTA Red Candy	NA	PR179	
	BKA_007	Skoda	2001	F3V Sensual Red	NA	PR179	
	BKA_009	Skoda	1997	9880 Rot Solitaire	NA	PR179	
	BKA_018	Ford	1999	XSC2761 Pepper Red	NA	PR179	
	BKA_019	Audi	2006	Z3F Granatrot	NA	PR179	
	BKA_020	Fiat	1993	121 Rosso Etna	NA	PR179	
	BKA_021	Porsche	2014	8L1 Amaranthrot	NA	PR179	
	BKA_022	Skoda	1997	9885 HotChilli Red	NA	PR179	
	DL_005	Renault	1998	783 Rouge Nacre	NA	PR179	
	DL_008	Mitsubishi	1997	R51 Flame Red	NA	PR179	
	DL_009	Nissan	1998	AP0 Cinnabar Red	NA	PR179	
	DL_010	Rover	1999	1217 Nightfire Red	NA	PR179	
	DL_011	Volvo	1999	322 Flame Red	NA	PR179	
	DL_015	VW	1999	LB3Y Colorado Red	NA	PR179	
	DL_016	Peugeot	1998	EKM Rouge Marquise	NA	PR179	
	INCC_003	Alfa Romeo	1998	195A Rosso Proteo	NA	PR179	
	INCC_008	VW	1998	LB3Y Colorado Red	NA	PR179	
	INCC_010	Skoda	1998	9885 HotChilli Red	NA	PR179	
INCC_015	Opel	1993	549 Marseillerot	NA	PR179		
2	BKA_003	Ford	2009	8RQ/Sangria Red	NA	PR179	
	BKA_005	Ford	2009	8RQ/Sangria Red	NA	PR179	
3	DL_007	Daihatsu	2003	R29 Red	PR254	PR254+PR122	
	DL_020	Ford	1999	EZ Rio Red	PR254	PR254+PR122	
4	DL_001	Alfa Romeo	2003	130 Alfa Red	PR170	PR170	
	DL_003	Alfa Romeo	2002	130 Alfa Red	PR170	PR170	
5	BKA_008	Fiat	2011	705 Magenta Red	NA	NA	
6	INCC_018	Opel	1992	567 Toskana Rot	NA	NA	
7	DL_006	Renault	1991	727 Rouge Vif	PR104	PR104+PR177	
8	DL_017	Fiat	1999	172 Rosso Andalus	PR104	PR104+PR177	
9	INCC_014	Citroen	1993	EJV Rouge Mandarin	PR122	PR122	
10	INCC_001	Citroen	2004	KJF Rouge Ardant	PR170	PR170	
11	INCC_013	Fiat	1988	196 Vermelho Imola	PR170	PR170	
12	BKA_017	Renault	2000	B76 Rouge de Feu	PR177	PR177	
13	INCC_004	VW	1994	9310 Tornado Red	PR178	PR178	
14	INCC_005	VW	1989	9321 Rot	PR178	PR178	
15	INCC_009	VW	1989	9321 Rot	PR178	PR178	
16	INCC_012	Opel	1992	630 Karmin Rot	PR178+PR170	PR178+PR170	
17	DL_019	Renault	2002	B76 Rouge de Feu	PR179	PR179	
18	INCC_017	Toyota	1993	3E6 Red	PR179	PR179	
19	BKA_015	BMW	1994	286 Cordoba Red	NA	PR179+PR122	
20	DL_014	Audi	1997	LY3D Tornado Red	PR254	PR254	
21	DL_021	Seat	2013	9M9M Rojo Emocion	PR254	PR254	
22	DL_013	VW	2001	LP3G Flash Red	PR254	PR254+PY3	
23	DL_022	Peugeot	1990	EKG Rouge Ecarlate	PR254	PR254+PY83	
24	INCC_007	Alfa Romeo	1990	130 Alfa Red	PR254+PR170	PR170	
25	INCC_011	Nissan	1997	AR2 Active Red	PR254+PR170	PR254+PR170	
26	INCC_019	Skoda	1996	8290 Romantic Red	PR254+PR170	PR254+PR170	
27	BKA_001	Renault	1998	713 Rouge Cerise	PR264	NA	
28	BKA_010	Mercedes	2006	3594 Blaze Red	PR264	PR264	
29	BKA_011	Peugeot	2012	EPY Rouge Rubi	PR264	PR264	
30	BKA_013	Kia	2012	AA1 Infrared 2	PR264	PR264	
31	BKA_012	Ford	2007	4SVE Deep Rosso	NA	PR179	

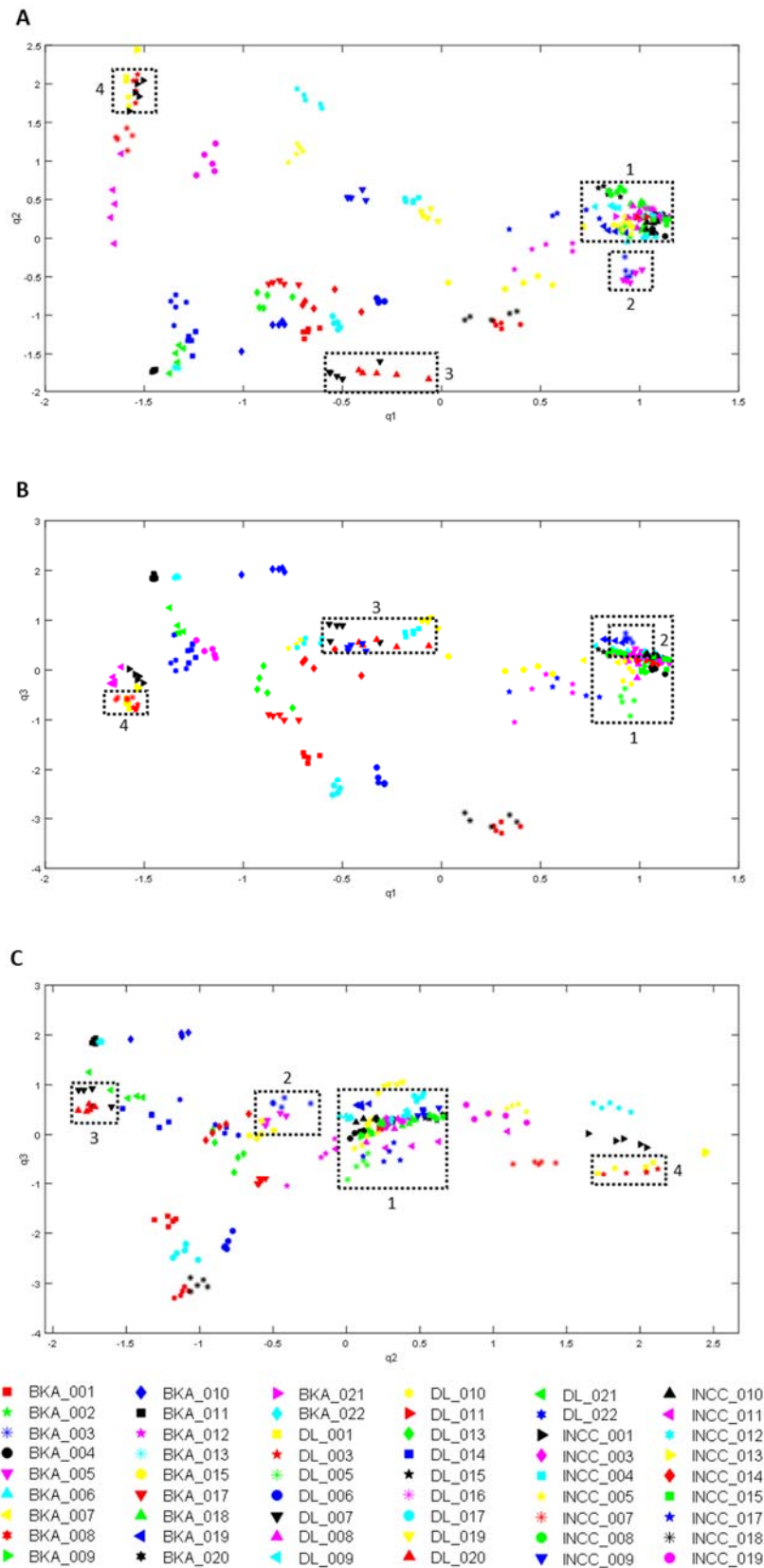


Figure 186 : Projections selon les trois premières composantes communes (A à C). Chaque spectre est représenté par un point de forme et de couleur différente en fonction de l'échantillon duquel il provient. Les 4 groupes de spectres indifférenciés selon l'ensemble des composantes communes du modèle sont mis en évidence à l'aide de rectangles traits-tillés (groupes observés selon les dispersions des spectres).

Sur la base de ces quatre groupes d'échantillons non différenciés, un pouvoir discriminatoire de 85.12% peut être obtenu par l'observation par composantes communes (CCSWA) des spectres Raman des couches de couleur des systèmes de peintures de cette étude (213 paires non différenciées, pour un total de 54 échantillons). L'étude des projections, basées sur un algorithme multi-blocs appliqué sur les données combinées provenant des analyses Raman sous deux longueurs d'onde laser différentes (488nm et 785nm), permet une discrimination comparable à celle produite lors de l'étude des projections d'une analyse en composantes principales des données produites à l'aide d'un laser possédant une longueur d'onde de 488nm. En effet, l'observation des dispersions des spectres selon les sept premières composantes principales du modèle PCA sur les données Raman 488nm admettait déjà un pouvoir discriminatoire de 84.98%.

Cela reflète encore une fois le peu d'informations supplémentaires apportée par l'utilisation d'une longueur d'onde laser de 785nm, par rapport aux données produites avec un laser à 488nm. La comparaison des structures sur les projections du modèle PCA sur les données Raman 488nm (Figure 185), avec celles présentes sur les projections du modèle multi-blocs (Figure 183), mettent en exergue la prépondérance des données Raman 488nm, comme cela est démontré par la caractérisation visuelle des spectres. De plus, l'étude de la variance expliquée par les composantes communes pour chacun des deux blocs de données Raman (Tableau 39), montrait également cette différence d'informations entre les deux types de données spectroscopiques dans le modèle global. Pour autant, l'absence de signal impliquant une absence de caractérisation des spectres Raman de peintures, peut être pris en considération et permettre une discrimination supplémentaire (bien que limitée) entre les échantillons de peintures automobiles de cette étude, par la combinaison des données Raman 785nm et 488nm.

13.2.2.1 HCA

Une analyse par clustering hiérarchique (HCA) est effectuée subséquentement sur les scores produits par l'algorithme CCSWA (selon les sept premières composantes communes) effectuée sur l'ensemble des spectres Raman des échantillons analysés à l'aide des lasers à 785nm et 488nm. La représentation sous forme d'un dendrogramme des résultats de l'HCA permet en effet de visualiser les distances entre les répliques, ainsi que les distances entre échantillons, sur la même figure (Figure 187). Un seuil de distance (placé de façon subjective à des fins d'illustration) entre échantillons est indiqué par une ligne traits-tillés afin d'illustrer les différences d'intra et d'inter-variabilités.

L'intra-variabilité est limitée, la distance entre répliques étant proche de zéro, à l'exception des échantillons BKA_013, DL_006, DL_013, DL_017, DL_021, DL_022, INCC_011 et INCC_017, qui présentent une variabilité plus importante. Ces échantillons présentent en effet des distances plus importantes que le seuil (illustratif) au sein de leurs répliques, ce qui est confirmé par l'observation de la dispersion des spectres dans les projections multi-blocs (Figure 186). En comparaison, la combinaison des données par CCSWA permet d'obtenir une intra-variabilité plus faible par rapport aux HCA effectuées sur les données des PCA des deux techniques spectroscopiques (488nm et 785nm) individuelles. En effet, une distance relative de 0.53 (distance euclidienne carrée) peut être mesurée sur le dendrogramme (Figure 187) en considérant la distance maximale intra-échantillon (entre répliques) pour l'ensemble de l'échantillonnage.

L'inter-variabilité est plus importante entre les échantillons, à l'exception des groupes d'échantillons:

- **DL_001 + DL_003**
- BKA_011 + BKA_013
- **BKA_002 + BKA_006 + DL_008 + DL_010**
- **BKA_018 + BKA_020 + BKA_021 + BKA_022 + DL_009 + DL_011 + DL_015 + DL_016 + INCC_003 + INCC_008 + INCC_010 + INCC_015**
- **BKA_004 + BKA_007 + BKA_009**
- **BKA_003 + BKA_005**
- INCC_009 + INCC_004
- **DL_007 + DL_020**

Ces groupes d'échantillons présentent des inter-variabilités bien plus faibles. En effet, ces échantillons présentent entre eux des distances moins importantes que le seuil indiqué sur la Figure 187, placé à une distance relative de 0.15 (distance euclidienne carrée). Ceci rejoint les conclusions effectuées lors de l'étude visuelle des dispersions des spectres au sein de l'espace des projections de la CCSWA, où les groupes d'échantillons notés en gras précédemment correspondent aux échantillons indifférenciés par l'étude des scores de la CCSWA.

Le dendrogramme (Figure 187) permet finalement de confirmer ce qui a été observé sur les projections selon les première composantes communes du modèle CCSWA (Figure 183). Les séparations entre échantillons suivent effectivement la logique des classes chimiques correspondant aux pigments caractérisés dans les peintures considérées à l'aide des deux longueurs d'onde laser.

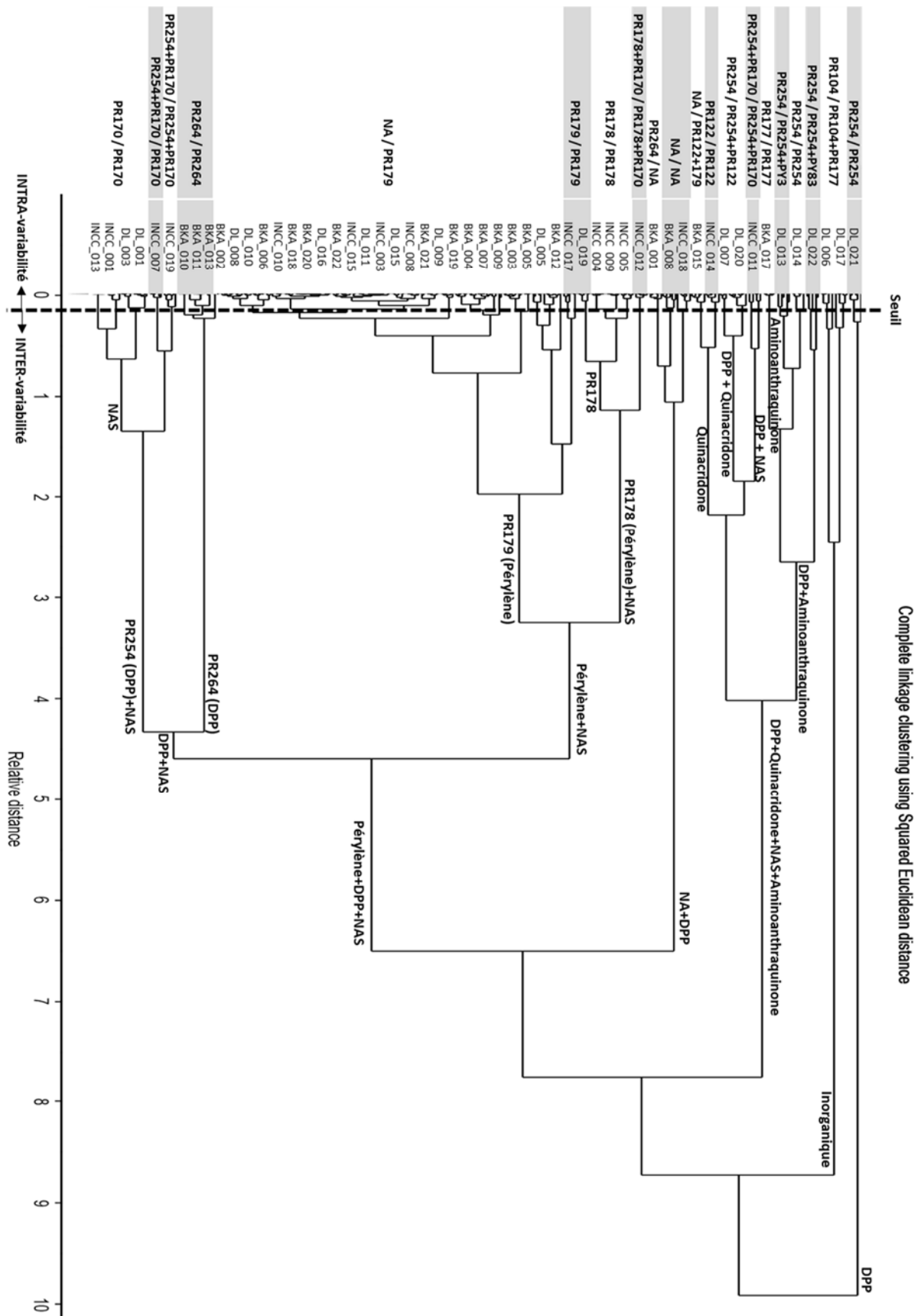


Figure 187 : Dendrogramme de l'HCA sur les scores de la CCSWA (Raman 785+488nm) effectuée sur les 54 échantillons de cette étude, utilisant la méthode du voisin le plus éloigné (complete linkage) avec la distance euclidienne carrée comme mesure de distance. Les échantillons sont mis évidence en fonction des combinaisons des caractérisations en pigments. Les classes chimiques correspondantes sont notées sur chaque embranchement du dendrogramme.

En conclusion, ce type de traitement de données exploratoire multi-blocs (CCSWA) permet la visualisation de la structure des données Raman, en combinant les résultats d'acquisitions effectuées à l'aide de plusieurs longueurs d'onde différentes. Cet assemblage d'informations spectroscopiques est d'autant plus intéressant qu'il permet de conserver les structures individuelles à chaque bloc, d'origines chimiques confirmées. Il n'y a pas de perte d'information chimique principale observée sur la combinaison engendrée par l'algorithme multi-blocs. Finalement, la combinaison des données produites par différentes longueurs d'onde laser en spectroscopie Raman est possible et son interprétation facilitée par l'utilisation d'une technique multi-blocs de réduction de la dimensionnalité optimisée en fonction de la variance des données de chaque bloc.

13.2.3 COMBINAISON DES DONNÉES RAMAN (488NM ET 785NM) ET INFRAROUGE (FTIR)

La méthode multi-blocs (CCSWA) est ensuite évaluée par son application aux données combinées provenant des analyses par spectroscopie Raman et infrarouge. Les spectres Raman (produits par les deux longueurs d'onde laser, 488nm et 785nm) et infrarouge, sont pris en considération sous la forme de blocs. Chaque bloc comprend les 270 spectres correspondant aux mesures effectuées sur les 54 échantillons de peintures automobiles rouges. Ces trois blocs sont ensuite analysés à l'aide de l'algorithme CCSWA afin d'explorer la structure des données spectroscopiques combinées.

Les poids spécifiques (variances expliquées) de l'analyse en composantes communes des trois blocs (FTIR, 488nm et 785nm) sont listés dans le Tableau 42.

Tableau 42 : Variance expliquée (%) par les 7 composantes communes (q1 à q7) pour chacun des blocs (FTIR, Raman 488nm et 785nm). La valeur indiquée entre parenthèses correspond au pourcentage de variance cumulée pour chaque bloc.

	q1	q2	q3	q4	q5	q6	q7
FTIR	7.2 (7.2)	32.6 (39.8)	7.4 (47.2)	1.4 (48.6)	11.1 (59.6)	7.9 (67.5)	1.3 (68.8)
Raman 488nm	28.5 (28.5)	4.7 (33.2)	18.0 (51.1)	10.7 (61.8)	3.3 (65.1)	1.8 (67.0)	6.0 (73.0)
Raman 785nm	39.7 (39.7)	3.2 (42.9)	6.3 (49.2)	3.6 (52.7)	2.1 (54.8)	2.4 (57.2)	5.2 (62.4)

L'étude du Tableau 42 permet de mettre en évidence une proportion importante de la variance cumulée des blocs des analyses FTIR et Raman 488nm (68.8% et 73%, respectivement) expliquée par les 7 premières composantes communes du modèle CCSWA. La variance cumulée du bloc Raman 785nm, expliquée par le modèle (7 premières composantes communes), est plus restreinte et ne représente que 62.4% de la variance totale du bloc. Cela indique une plus grande part d'information apportée par les blocs FTIR et Raman 488nm dans le modèle par rapport au bloc Raman 785nm. Néanmoins, les données produites par l'utilisation d'une longueur d'onde laser de 785nm permettent d'apporter une information supplémentaire aux deux autres blocs, et tout particulièrement par rapport au bloc Raman 488nm. Dans le cas où deux techniques apporteraient strictement la même information sur la structure commune des données, celles-ci présenteraient des pourcentages de variance expliquée identiques pour toutes les composantes communes considérées. Une représentation graphique permet de représenter plus aisément les différences de contribution de chaque bloc à la structure commune des données (Figure 188).

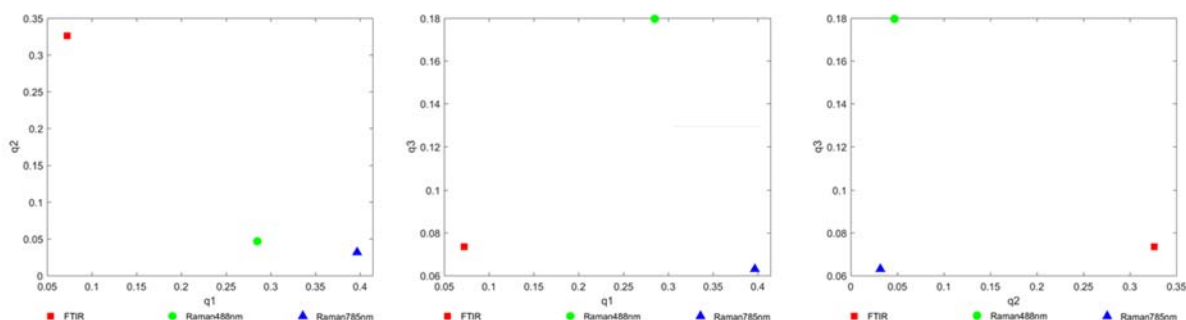


Figure 188 : Représentation graphique de la variance expliquée en fonction des trois premières composantes communes (q1 à q3) pour les trois différents blocs (FTIR, Raman 488nm, Raman 785nm).

L'observation de la Figure 188 permet de constater que les deux premières composantes communes représentent des valeurs proches de variance expliquée pour les deux techniques de spectroscopie Raman (488nm et 785nm). A l'inverse, le bloc des données infrarouges (FTIR) se situe à l'opposé des points relatifs aux blocs Raman. Cela tend à montrer une contribution similaire de ces deux blocs à la structure commune des données, par rapport au données infrarouges. Cependant, la distinction entre ces deux blocs est bien visible sur les figures représentant les variances selon la troisième composante commune. Le bloc Raman 785nm apporte donc une information différente de celle donnée par le bloc Raman 488nm dans la structure commune. Toutefois, la part de variance expliquée du bloc Raman 785nm pour l'ensemble des composantes communes montre une faible contribution de ces données sur l'ensemble du modèle (Tableau 42). La spectroscopie Raman avec un laser à 785nm apporte donc une information différente de l'utilisation d'une longueur d'onde de 488nm, mais contribue plus faiblement à la structure commune des données spectroscopiques des peintures automobiles rouges de cette étude.

Ce type de visualisation des résultats de l'analyse exploratoire multi-blocs permet d'identifier les blocs les plus informatifs et de définir ainsi les techniques les plus pertinentes dans la représentation d'une structure commune entre échantillons. Deux techniques apportant la même information seraient positionnés à un emplacement proche sur l'ensemble de ces projections. De plus, une technique n'apportant aucune information à la structure globale des données ne présenterait qu'une très faible part de variance expliquée pour l'ensemble des composantes communes du modèle CCSWA.

Le Tableau 38, présenté précédemment, permet de représenter les informations cumulées entre les trois techniques spectroscopiques sur la base des caractérisations en composés chimiques principaux par interprétation visuelle des spectres. En conséquence, 35 groupes d'échantillons de peintures sont ainsi formés sur la base de cette combinaison de données. Les projections des échantillons selon le nouvel espace formé par les trois premières composantes communes (q_1 à q_3) du modèle multi-blocs (CCSWA) sont représentées sur la Figure 189. Les trois premières composantes communes de cet outil multi-blocs permet de distinguer d'ores et déjà 26 groupes d'échantillons correspondant à la combinaison des caractérisations selon les trois techniques spectroscopiques (Figure 189). Seuls les groupes suivants ne peuvent être différenciés par l'observation de la dispersion des scores selon les trois premières composantes communes :

- Les échantillons constituant les groupes 27, 30, 32 et 33 selon la nomenclature du Tableau 38.
- Les échantillons constituant les groupes 3 et 15.
- Les échantillons constituant les groupes 9, 13 et 22

Ces différents groupes d'échantillons sont néanmoins différenciés par l'observation de leur dispersion selon l'ensemble des sept composantes communes du modèle CCSWA. Les 35 combinaisons de caractérisations chimiques provenant des trois techniques analytiques sont bien liées à la structure globale des données observée selon l'ensembles de composantes communes du modèle multi-blocs.

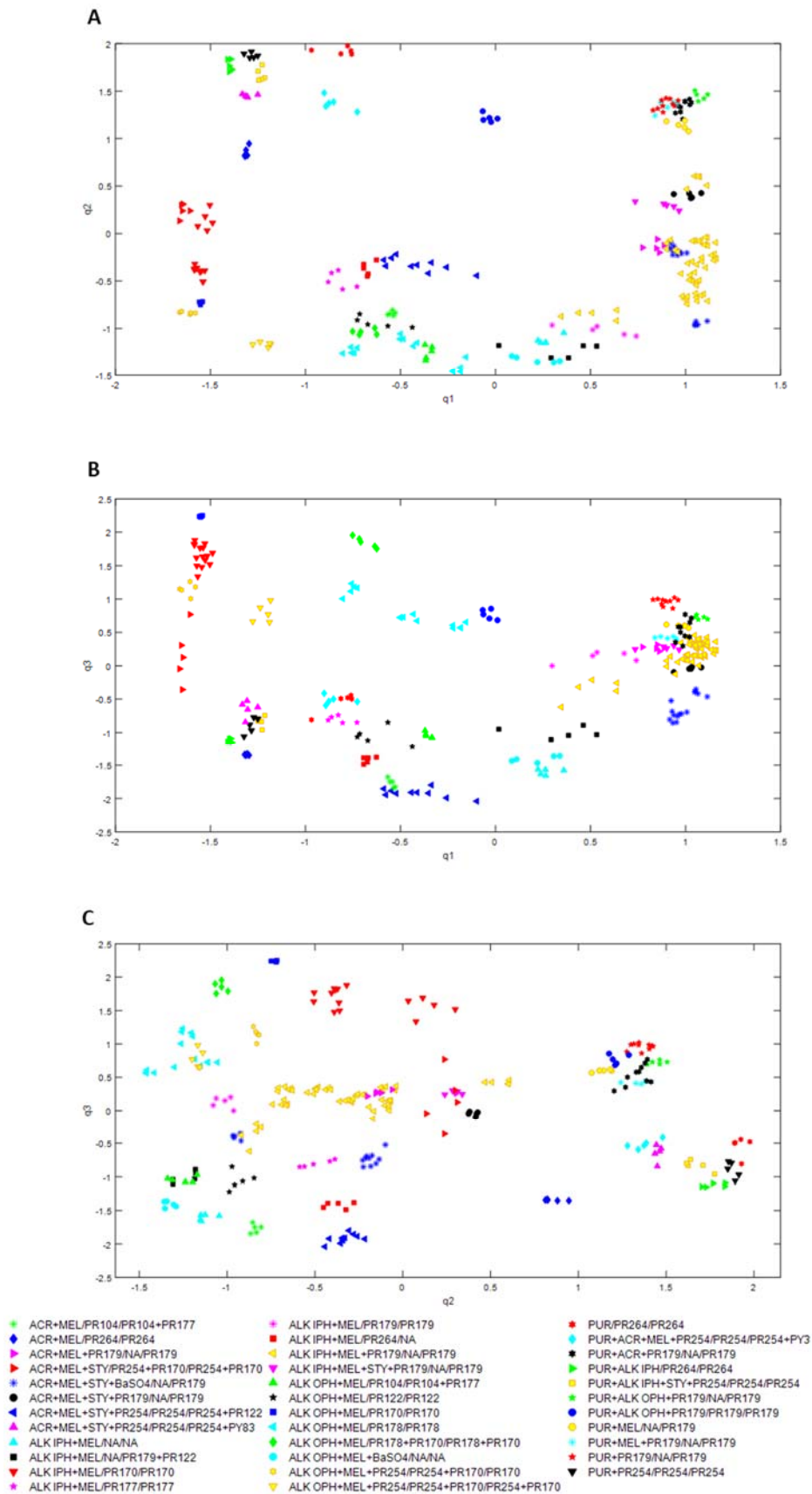


Figure 189 : Projection des scores selon les trois premières composantes communes (q1 à q3) du modèle CCSWA. Les échantillons sont représentés par des points de couleurs et formes différentes en fonction de la combinaison des caractérisations. La nomenclature des points est sous la forme "XX/YY/ZZ", où XX correspond à la caractérisation selon la FTIR, YY correspond à la caractérisation selon le laser à 785nm, et ZZ à la caractérisation selon le laser à 488nm.

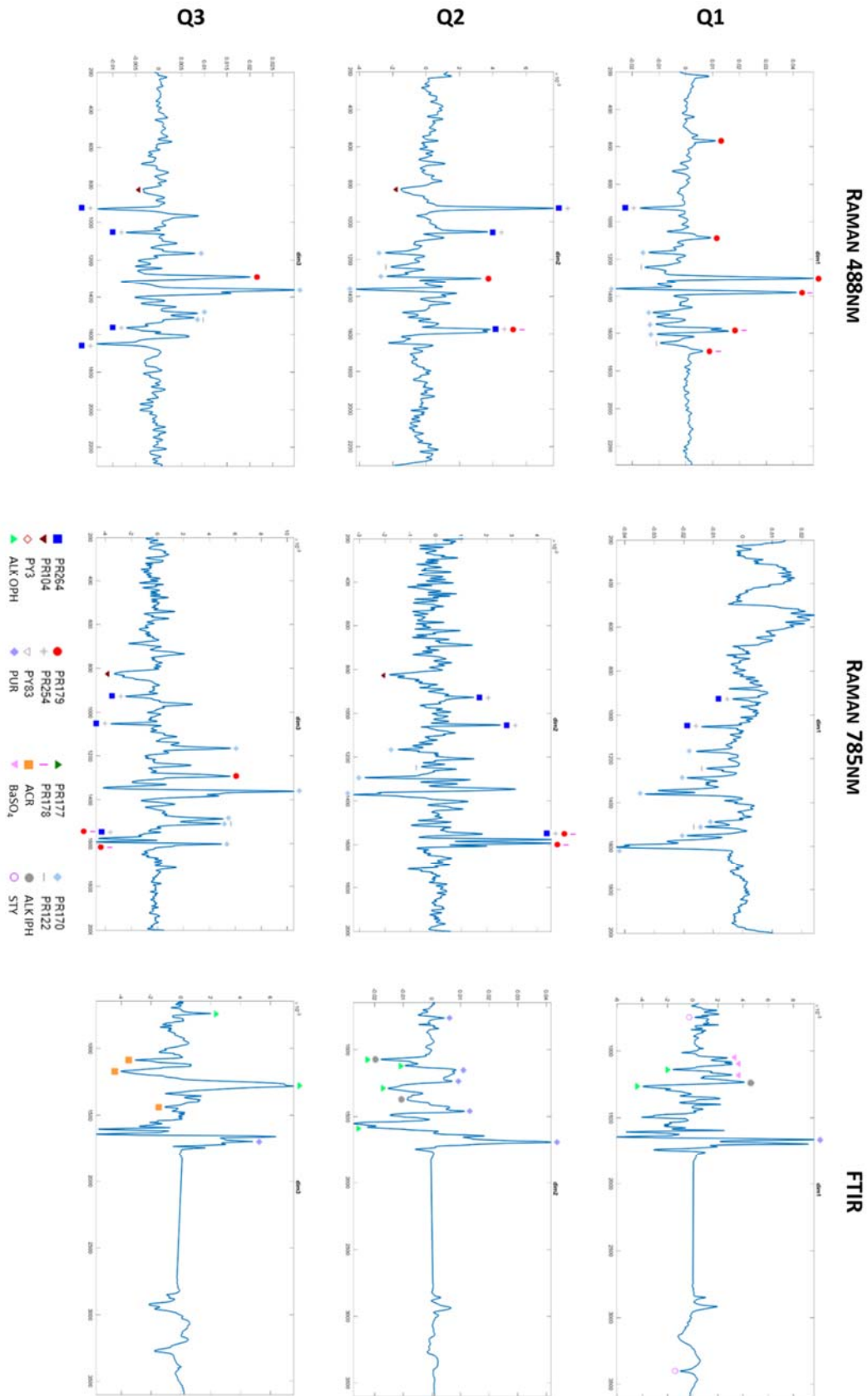


Figure 190 : Poids des trois premières composantes communes (q1 à q3) du modèle CCSWA sur les données Raman 488nm, 785nm et FTIR, respectivement. Les nombres d'ondes correspondant à des pics distinctifs des pigments et résines caractérisés sont mis en évidence à l'aide de différentes formes et couleurs.

La Figure 190 représente les poids associés aux variables de départ pour les trois premières composantes communes (q1 à q3) en fonction des trois blocs de données (Raman 488nm, Raman785nm, FTIR). L'étude de ces poids permet de confirmer les liens chimiques expliquant les structures observées sur les projections des échantillons selon ces trois composantes communes (illustrées sur la Figure 189).

La première composante commune (q1) permet majoritairement de distinguer les échantillons présentant des pigments de type pérylène (PR178 et PR179) associés à la présence de sulfate de Baryum ($BaSO_4$), des échantillons présentant des pigments de type naphthol (PR170) associés à une résine de type alkyde ortho-phtalique (ALK OPH).

La seconde composante commune (q2) permet majoritairement de distinguer les échantillons présentant des pigments de type dicétopyrrolopyrrole (DPP, PR254 et PR264) combinés à la présence d'une résine de type polyuréthane (PUR), des échantillons présentant des pigments de types naphthol et inorganique (PR170 et PR104, respectivement) associés à une résine de type alkyde (ALK IPH et ALK OPH).

La troisième composante commune (q3) permet majoritairement de distinguer les échantillons caractérisés par des pigments de type naphthol (PR170) combinés à une résine de type alkyde ortho-phtalique (ALK OPH), des échantillons présentant des pigments de type dicétopyrrolopyrrole (DPP, PR254 et PR264) et inorganique (PR104) associés à une résine de type acrylique (ACR).

L'étude des poids globaux, représentant la combinaison des données provenant des trois blocs d'analyses spectroscopiques, permet de confirmer les liens observés selon la structure des projections selon les trois premières composantes communes du modèle CCSWA. La combinaison des caractéristiques données par l'interprétation des analyses provenant des trois blocs est également mise en évidence dans la structure et les poids associés aux premières composantes communes. Finalement, le faible apport des analyses par spectroscopie Raman avec un laser ayant une longueur d'onde de 785nm par rapport aux mêmes analyses à l'aide d'un laser à 488nm, se retrouve dans l'observation des poids des premières composantes communes par rapport aux deux blocs de données. En effet, seuls les poids du bloc Raman 785nm associés à la première composante commune présentent un motif largement différent de ceux observés pour le bloc Raman 488nm. Les autres composantes communes présentent des poids associés similaires, permettant la distinction des mêmes types de structures chimiques. La combinaison de ces deux différentes longueurs d'onde laser ne semble apporter qu'une faible information supplémentaire, à l'exception de la première composante commune.

La représentation des échantillons dans l'espace créé par les composantes communes en fonction de la marque de véhicule à l'origine des systèmes de peintures ne permet pas de distinguer des structures liées uniquement à cette propriété (Figure 191). La combinaison des informations des trois analyses spectroscopiques ne permet pas de déterminer une structure liée uniquement à la marque des véhicules de l'échantillonnage considéré, comme cela était également le cas pour les techniques prises en considération individuellement.

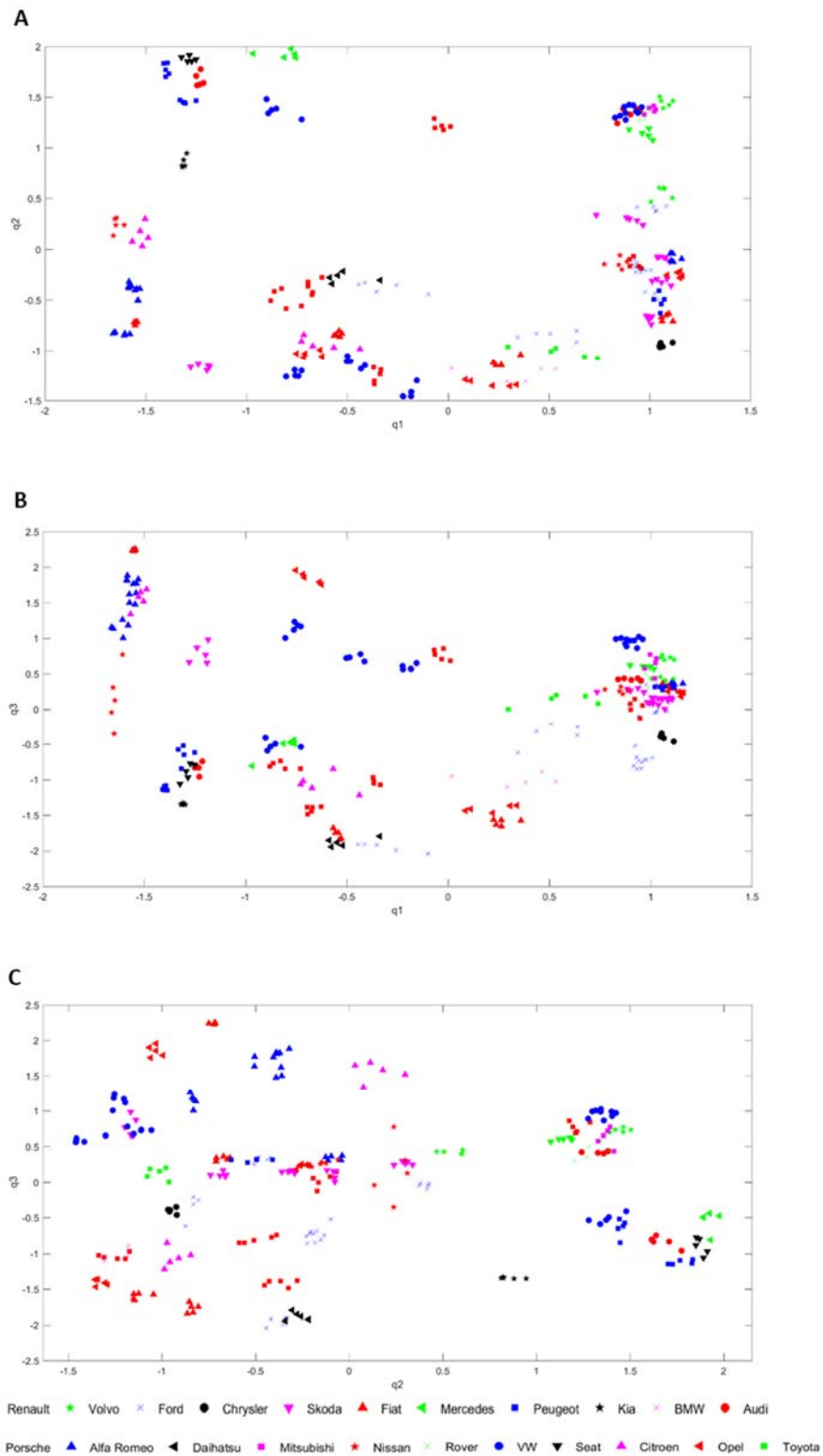


Figure 191 : Projection des scores selon les trois premières composantes communes (q1 à q3) du modèle CCSWA. Les échantillons sont représentés par des points de couleurs et formes différentes en fonction de la marque des véhicules à l'origine des systèmes de peinture.

L'observation des projections du modèle multi-blocs (CCSWA) en tenant compte uniquement de l'échantillon duquel sont issus les spectres Raman et infrarouges, permet de définir des groupes de spectres indifférenciés en fonction de la dispersion de leurs scores dans les projections selon les composantes communes du modèle (Figure 192). De cette façon, les groupes observés dépendent uniquement du recoupement des dispersions des spectres représentés dans le nouvel espace créé par l'algorithme multi-blocs (CCSWA). Les échantillons présentant des spectres se recoupant avec d'autres, selon les sept premières composantes communes, sont considérés comme indifférenciés dans cet espace. En procédant de la sorte, 51 groupes (pour un total de 54 échantillons) peuvent être distingués par l'observation des scores du modèle. A titre d'exemple, la dispersion des spectres de l'échantillon "INCC_001", se chevauche avec la dispersion des spectres "INCC_011" sur les projections selon les deux premières composantes communes. Or, l'observation selon la troisième composante commune (q3) permet de faire une nette différence entre ces échantillons (Figure 192b,c).

Les spectres de seulement six échantillons forment trois groupes d'échantillons indifférenciés, mis en évidence par des traits-tillés sur la Figure 192, et dont les propriétés sont résumées dans le Tableau 43.

Tableau 43 : Propriétés des groupes d'échantillons non différenciés par l'observation des projections selon les sept premières composantes commune du modèle multi-blocs CCSWA sur les données Raman (785nm et 488nm) et infrarouges.

GROUPE	NOM ÉCHANTILLON	MARQUE	MODÈLE	ANNÉE	CODE COULEUR
1	<i>DL_001</i>	<i>Alfa Romeo</i>	<i>147</i>	<i>2003</i>	<i>130/Alfa Red</i>
	<i>DL_003</i>	<i>Alfa Romeo</i>	<i>156</i>	<i>2002</i>	<i>130/Alfa Red</i>
2	<i>BKA_003</i>	<i>Ford</i>	<i>?</i>	<i>2009</i>	<i>8RQ/Sangria Red</i>
	<i>BKA_005</i>	<i>Ford</i>	<i>?</i>	<i>2009</i>	<i>8RQ/Sangria Red</i>
3	<i>DL_015</i>	<i>VW</i>	<i>Passat</i>	<i>1999</i>	<i>LB3Y/Colorado Red</i>
	<i>INCC_008</i>	<i>VW</i>	<i>Golf</i>	<i>1998</i>	<i>LB3Y/Colorago Red</i>

Sur la base de ces trois groupes d'échantillons non différenciés, un pouvoir discriminatoire de 99.79% peut être obtenu par l'observation par composantes communes (CCSWA) de la combinaison des spectres Raman et infrarouges des couches de couleur des systèmes de peintures de cette étude (3 paires non différenciées, pour un total de 54 échantillons). L'étude des projections, basées sur un algorithme multi-blocs appliqué sur les données combinées provenant des analyses infrarouges et Raman sous deux longueurs d'onde laser différentes (488nm et 785nm), permet une discrimination plus importante que celles produites lors de l'étude des projections d'une analyse en composantes principales des spectres provenant des blocs individuels. En effet, l'observation des dispersions des spectres selon les sept premières composantes principales des modèles PCA sur les données Raman 488nm, 785nm et infrarouge admettaient un pouvoir discriminatoire de 84.98%, 75.1% et 99.65%, respectivement.

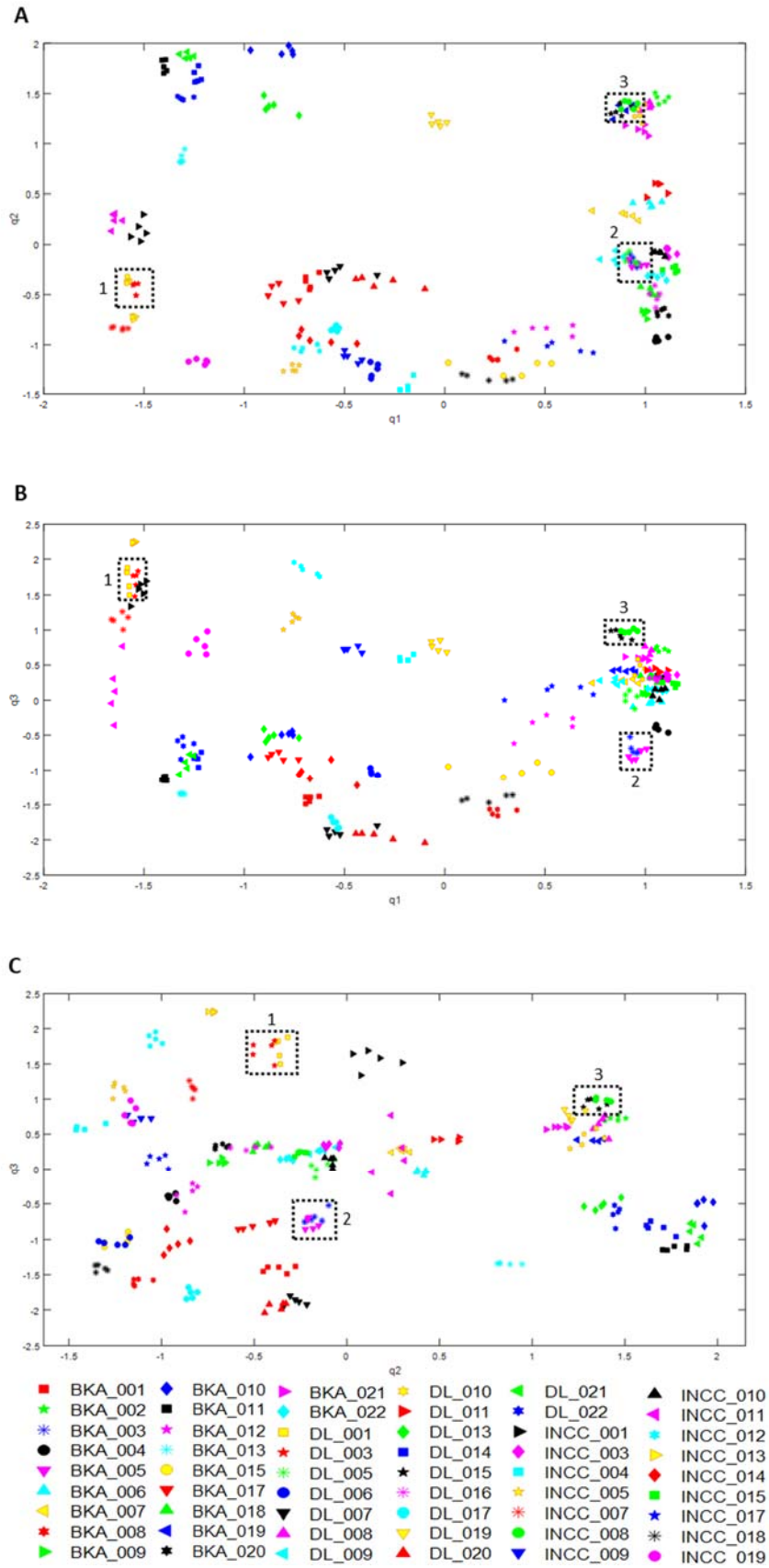


Figure 192 : Projections selon les trois premières composantes communes (A à C). Chaque spectre est représenté par son nom codifié selon son origine ("DL", "BKA", "INCC"), et de couleur différente en fonction de l'échantillon duquel il provient. Les 3 groupes de spectres indifférenciés selon l'ensemble des composantes communes du modèle sont mis en évidence à l'aide de rectangles traits-tillés (groupes observés selon les dispersions des spectres).

13.2.3.1 HCA

Une analyse par clustering hiérarchique (HCA) est effectuée subséquemment sur les scores produits par l'algorithme CCSWA (selon les sept premières composantes communes) effectué sur l'ensemble des spectres Raman (785nm et 488nm) et infrarouges des échantillons. La représentation sous forme d'un dendrogramme des résultats de l'HCA permet en effet de visualiser les distances entre les répliques, ainsi que les distances entre échantillons, sur la même figure (Figure 193). Un seuil de distance (placé de façon subjective à des fins d'illustration) entre échantillons est indiqué par une ligne traits-tillés afin d'illustrer les différences d'intra et d'inter-variabilités.

L'intra-variabilité est limitée, la distance entre répliques étant proche de zéro, à l'exception des échantillons BKA_001, DL_005, DL_011, DL_013, DL_017, DL_022, INCC_001 et INCC_011, qui présentent une variabilité plus importante. Ces échantillons présentent en effet des distances plus importantes que le seuil (illustratif) au sein de leurs répliques, ce qui est confirmé par l'observation de la dispersion des spectres dans les projections multi-blocs (Figure 192). En comparaison, la combinaison des données par CCSWA permet d'obtenir une intra-variabilité plus faible par rapport aux HCA effectuées sur les données des PCA des trois techniques spectroscopiques individuelles. En effet, une distance relative de 0.3 (distance euclidienne carrée) peut être mesurée sur le dendrogramme (Figure 193) en considérant la distance maximale intra-échantillon (entre répliques) pour l'ensemble de l'échantillonnage.

L'inter-variabilité est plus importante entre les échantillons, à l'exception des groupes d'échantillons:

- **DL_001 + DL_003**
- **BKA_003 + BKA_005**
- **DL_015 + INCC_008**

Ces groupes d'échantillons présentent des inter-variabilités bien plus faibles. En effet, ces échantillons présentent entre eux des distances moins importantes que le seuil indiqué sur la Figure 193, placé à une distance relative de 0.09 (distance euclidienne carrée). Ceci rejoint les conclusions effectuées lors de l'étude visuelle des dispersions des spectres au sein de l'espace des projections de la CCSWA, où les groupes d'échantillons notés précédemment correspondent aux échantillons indifférenciés par l'étude des scores de la CCSWA.

Le dendrogramme (Figure 193) permet finalement de confirmer ce qui a été observé sur les projections selon les premières composantes communes du modèle CCSWA (Figure 189). Les séparations entre échantillons suivent effectivement la logique des classes chimiques correspondant aux résines et pigments caractérisés dans les peintures considérées à l'aide des trois techniques spectroscopiques. Les échantillons sont tout d'abord séparés en fonction de la présence de pics sur les spectres correspondant aux analyses Raman 488nm (noté "488nm ID" et "488nm NA" lorsqu'il y a respectivement présence de pics sur le signal 488nm ou lorsque seul un signal de fluorescence est présent, Figure 193). La séparation se fait ensuite entre les échantillons comportant des pigments organiques de ceux présentant des pigments inorganiques, puis par classes chimiques de pigments, suivi des classes chimiques de résines et finalement par les résines secondaires et les pigments présents.

13.2.4 COMBINAISON DES DONNÉES RAMAN (488NM) ET INFRAROUGE (FTIR)

La méthode multi-blocs (CCSWA) est finalement évaluée par son application aux données combinées provenant des analyses par spectroscopie Raman 488nm et infrarouge. Les données Raman considérées comprennent uniquement celles produites par la longueur d'onde laser la plus informative (488nm), selon ce qui a été mis en évidence dans les précédents résultats multi-blocs. Les spectres Raman et infrarouge, sont pris en considération sous la forme de blocs. Chaque bloc comprend les 270 spectres correspondant aux mesures effectuées sur les 54 échantillons de peintures automobiles rouges. Ces deux blocs sont ensuite analysés à l'aide de l'algorithme CCSWA afin d'explorer la structure des données spectroscopiques combinées.

Le Tableau 45 permet de représenter les informations cumulées entre les deux techniques spectroscopiques sur la base des caractérisations en composés chimiques principaux par interprétation visuelle des spectres. De cette manière, 33 groupes d'échantillons de peintures sont ainsi formés sur la base de cette combinaison de données.

Les poids spécifiques (variances expliquées) de l'analyse en composantes communes des deux blocs (FTIR et 488nm) sont listés dans le Tableau 44.

Tableau 44 : Variance expliquée (%) par les 7 composantes communes (q1 à q7) pour chacun des blocs (FTIR et Raman 488nm). La valeur indiquée entre parenthèses correspond au pourcentage de variance cumulée pour chaque bloc.

	q1	q2	q3	q4	q5	q6	q7
FTIR	12.0 (12.0)	27.4 (39.4)	7.8 (47.2)	11.2 (58.4)	2.3 (60.7)	1.0 (61.7)	7.6 (69.3)
Raman 488nm	32.7 (32.7)	5.7 (38.4)	15.7 (54.1)	2.9 (57.0)	9.8 (66.8)	7.0 (73.8)	1.7 (75.5)

L'étude du Tableau 44 permet de mettre en évidence une proportion importante de la variance cumulée des blocs des analyses FTIR et Raman 488nm (69.3% et 75.5%, respectivement) expliquée par les 7 premières composantes communes du modèle CCSWA. La première composante commune (q1) est majoritairement influencée par le bloc de données de la spectroscopie Raman (488nm), alors que la seconde (q2) est majoritairement influencée par le bloc de données de la spectroscopie infrarouge. De même pour les composantes communes q3 et q4 qui sont majoritairement influencées par le bloc Raman 488nm et FTIR, respectivement.

Tableau 45 : Récapitulatif des caractérisations chimiques liées aux échantillons de peintures automobiles rouges de cette thèse, en fonction de l'interprétation des spectres infrarouges (FTIR) et Raman (488nm). Les échantillons sont présentés par groupe en fonction des caractéristiques chimiques qu'ils partagent (FTIR + Raman). Les valeurs inconnues sont indiquées par "NA".

GRUPE	ECHANTILLON	MARQUE	ANNÉE	CODE COULEUR	FTIR	RAMAN 488NM	
1	DL_017	Fiat	1999	172 Rosso Andalus	ACR+MEL	PR104+PR177	RÉSINES ACR
2	BKA_013	Kia	2012	AA1 Infrared 2	ACR+MEL	PR264	
3	DL_009	Nissan	1998	AP0 Cinnabar Red	ACR+MEL+PR179	PR179	
4	INCC_011	Nissan	1997	AR2 Active Red	ACR+MEL+STY	PR254+PR170	
5	BKA_003	Ford	2009	8RQ Sangria Red	ACR+MEL+STY+BaSO4	PR179	
	BKA_004	Chrysler	1995	KRC Radiant Fire	ACR+MEL+STY+BaSO4	PR179	
	BKA_005	Ford	2009	8RQ Sangria Red	ACR+MEL+STY+BaSO4	PR179	
6	BKA_006	Ford	2011	BRREWTA Red Candy	ACR+MEL+STY+PR179	PR179	
7	DL_007	Daihatsu	2003	R29 Red	ACR+MEL+STY+PR254	PR254+PR122	
	DL_020	Ford	1999	EZ Rio Red	ACR+MEL+STY+PR254	PR254+PR122	
8	DL_022	Peugeot	1990	EKG Rouge Ecarlate	ACR+MEL+STY+PR254	PR254+PY83	
9	BKA_001	Renault	1998	713 Rouge Cerise	ALK IPH+MEL	NA	RÉSINES ALK IPH
	BKA_008	Fiat	2011	705 Magenta Red	ALK IPH+MEL	NA	
10	DL_001	Alfa Romeo	2003	130 Alfa Red	ALK IPH+MEL	PR170	
	DL_003	Alfa Romeo	2002	130 Alfa Red	ALK IPH+MEL	PR170	
11	INCC_001	Citroen	2004	KJF Rouge Ardant	ALK IPH+MEL	PR170	
	BKA_017	Renault	2000	B76 Rouge de Feu	ALK IPH+MEL	PR177	
12	INCC_017	Toyota	1993	3E6 Red	ALK IPH+MEL	PR179	
13	BKA_015	BMW	1994	286 Cordoba Red	ALK IPH+MEL	PR179+PR122	
14	BKA_009	Skoda	1997	9880 Rot Solitaire	ALK IPH+MEL+PR179	PR179	
	BKA_012	Ford	2007	4SVE Deep Rosso	ALK IPH+MEL+PR179	PR179	
	BKA_018	Ford	1999	XSC2761 Pepper Red	ALK IPH+MEL+PR179	PR179	
	BKA_020	Fiat	1993	121 Rosso Etna	ALK IPH+MEL+PR179	PR179	
	BKA_022	Skoda	1997	9885 HotChilli Red	ALK IPH+MEL+PR179	PR179	
	DL_005	Renault	1998	783 Rouge Nacre	ALK IPH+MEL+PR179	PR179	
	DL_011	Volvo	1999	322 Flame Red	ALK IPH+MEL+PR179	PR179	
	DL_016	Peugeot	1998	EKM Rouge Marquise	ALK IPH+MEL+PR179	PR179	
	INCC_003	Alfa Romeo	1998	195A Rosso Proteo	ALK IPH+MEL+PR179	PR179	
	INCC_010	Skoda	1998	9885 HotChilli Red	ALK IPH+MEL+PR179	PR179	
15	INCC_015	Opel	1993	549 Marseillerot	ALK IPH+MEL+PR179	PR179	
	BKA_007	Skoda	2001	F3V Sensual Red	ALK IPH+MEL+STY+PR179	PR179	
16	DL_006	Renault	1991	727 Rouge Vif	ALK OPH+MEL	PR104+PR177	RÉSINES ALK OPH
17	INCC_014	Citroen	1993	EJV Rouge Mandarin	ALK OPH+MEL	PR122	
18	INCC_013	Fiat	1988	196 Vermelho Imola	ALK OPH+MEL	PR170	
19	INCC_004	VW	1994	9310 Tornado Red	ALK OPH+MEL	PR178	
	INCC_005	VW	1989	9321 Rot	ALK OPH+MEL	PR178	
20	INCC_009	VW	1989	9321 Rot	ALK OPH+MEL	PR178	
	INCC_012	Opel	1992	630 Karmin Rot	ALK OPH+MEL	PR178+PR170	
21	INCC_018	Opel	1992	567 Toskana Rot	ALK OPH+MEL+BaSO4	NA	
22	INCC_007	Alfa Romeo	1990	130 Alfa Red	ALK OPH+MEL+PR254	PR170	
23	INCC_019	Skoda	1996	8290 Romantic Red	ALK OPH+MEL+PR254	PR254+PR170	
24	BKA_010	Mercedes	2006	3594 Blaze Red	PUR	PR264	RÉSINES PUR
25	DL_013	VW	2001	LP3G Flash Red	PUR+ACR+MEL+PR254	PR254+PY3	
26	DL_008	Mitsubishi	1997	R51 Flame Red	PUR+ACR+PR179	PR179	
	DL_010	Rover	1999	1217 Nightfire Red	PUR+ACR+PR179	PR179	
27	BKA_011	Peugeot	2012	EPY Rouge Rubi	PUR+ALK IPH	PR264	
28	DL_014	Audi	1997	LY3D Tornado Red	PUR+ALK IPH+STY+PR254	PR254	
29	BKA_002	Volvo	2007	478 Rouge Erable	PUR+ALK OPH+PR179	PR179	
	DL_019	Renault	2002	B76 Rouge de Feu	PUR+ALK OPH+PR179	PR179	
30	BKA_021	Porsche	2014	8L1 Amaranthrot	PUR+MEL	PR179	
31	BKA_019	Audi	2006	Z3F Granatrot	PUR+MEL+PR179	PR179	
32	DL_015	VW	1999	LB3Y Colorado Red	PUR+PR179	PR179	
	INCC_008	VW	1998	LB3Y Colorado Red	PUR+PR179	PR179	
33	DL_021	Seat	2013	9M9M Rojo Emocion	PUR+PR254	PR254	

Les projections des échantillons selon le nouvel espace formé par les trois premières composantes communes (q1 à q3) du modèle multi-blocs (CCSWA) sont représentées sur la Figure 194. Les trois premières composantes communes de cet outil multi-blocs permet de distinguer d'ores et déjà 27 groupes d'échantillons sur les 33 correspondant à la combinaison des caractérisations selon les trois techniques spectroscopiques (Tableau 45). Seuls les groupes suivants ne peuvent être différenciés par l'observation de la dispersion des scores selon les trois premières composantes communes :

- Les échantillons constituant les groupes 3, 6 et 14 selon la nomenclature du Tableau 45.
- Les échantillons constituant les groupes 26, 29, 30, 31 et 32.

Ces différents groupes d'échantillons sont néanmoins différenciés par l'observation de leur dispersion selon l'ensemble la quatrième composante commune du modèle CCSWA. La Figure 195 représente les projections selon la quatrième composante commune (q4) qui permet en effet de faire la distinction entre les groupes mentionnés précédemment. Les groupes 3 et 6, constitués d'échantillons caractérisés par une résine de type acrylique-mélamine (ACR MEL), sont différenciés du groupe 14 qui comprend des échantillons caractérisés par une résine de type alkyde iso-phthalique-mélamine (ALK IPH MEL) sur la projection selon les composantes commune 2 et 4 (q4 en fonction de q2, Figure 195b). Il en va de même pour les groupes 26, 29, 30, 31 et 32 qui sont tous caractérisés par une résine de type polyuréthane (PUR), mais dont les résines secondaires diffèrent entre, respectivement, les résines acryliques (PUR ACR), alkydes ortho-phthaliques (PUR ALK OPH), mélamines (PUR MEL) ou sans résine secondaire (PUR). Ces groupes peuvent ainsi tous être distingués les uns des autres par l'observation de leur dispersion dans les projections relatives à la quatrième composante commune (q4) du modèle CCSWA (Figure 195).

Les 33 combinaisons de caractérisations chimiques (Tableau 45) provenant des deux techniques analytiques sont ainsi bien liées à la structure globale des données observée selon l'ensembles de composantes communes du modèle multi-blocs. De plus, seules quatre dimensions (q1 à q4) permettent d'ores et déjà de distinguer toutes les combinaisons de caractérisations chimiques apportées par la combinaison des données infrarouge et Raman (488nm).

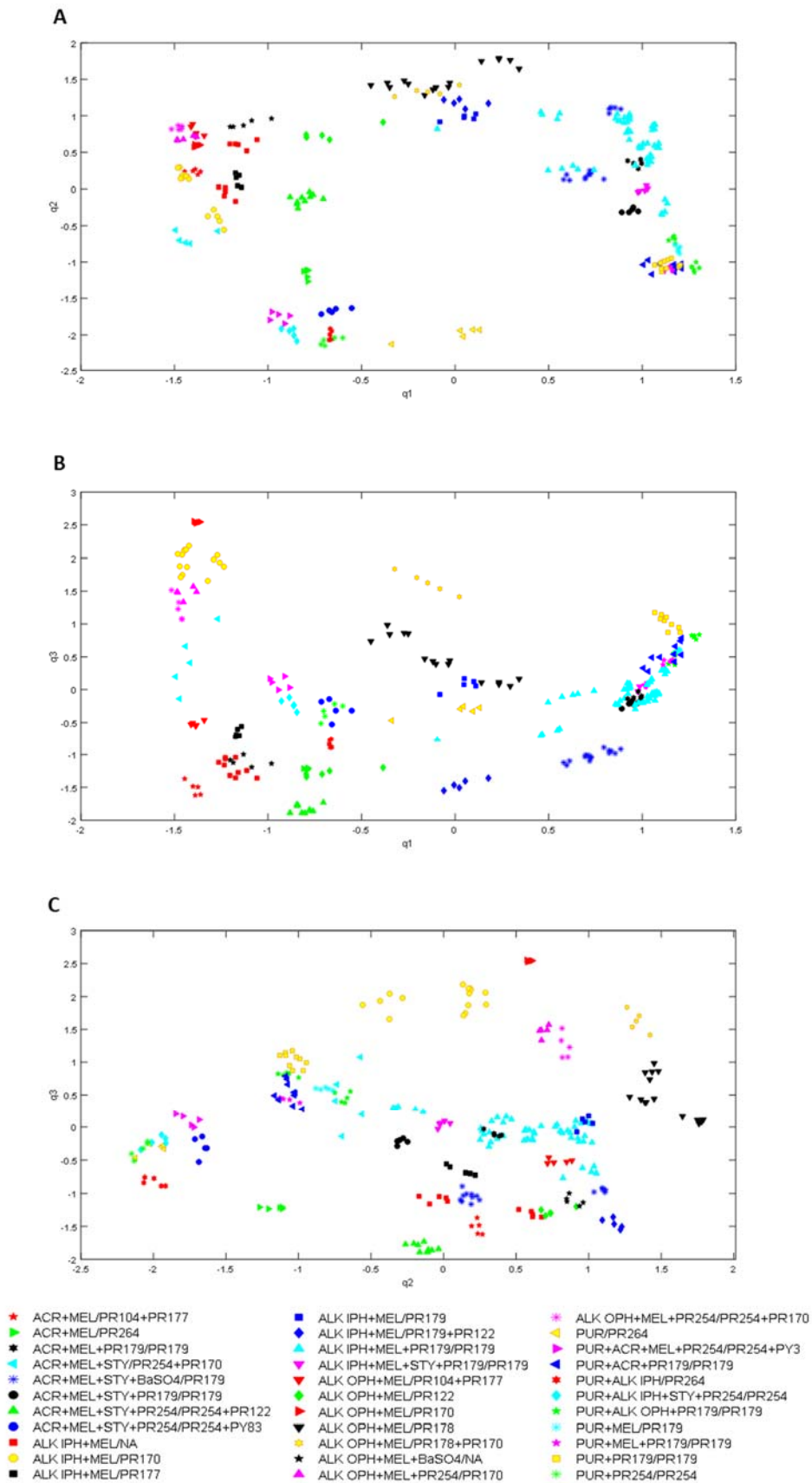


Figure 194 : Projection des scores selon les trois premières composantes communes (q1 à q3) du modèle CCSWA. Les échantillons sont représentés par des points de couleurs et formes différentes en fonction de la combinaison des caractérisations. La nomenclature des points est sous la forme "XX/YY", où XX correspond à la caractérisation selon la FTIR, et YY correspond à la caractérisation selon la spectroscopie Raman avec un laser à 488nm.

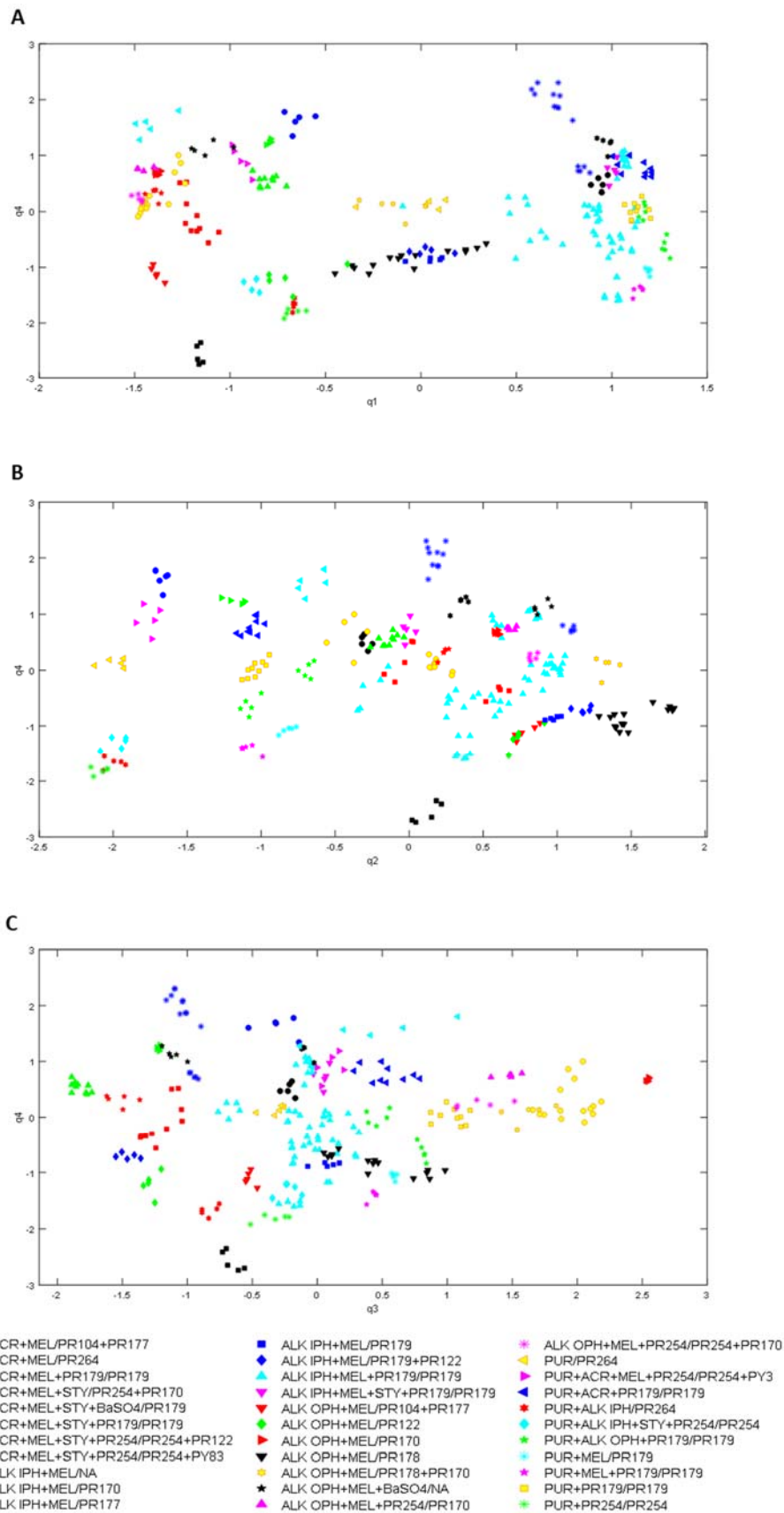


Figure 195 : Projections des scores selon la quatrième composante commune (q4) du modèle CCSWA. Les échantillons sont représentés par des points de couleurs et formes différentes en fonction de la combinaison des caractérisations. La nomenclature des points est sous la forme "XX/YY", où XX correspond à la caractérisation selon la FTIR, et YY correspond à la caractérisation selon la spectroscopie Raman avec un laser à 488nm.

L'observation des projections du modèle multi-blocs (CCSWA) en tenant compte uniquement de l'échantillon duquel sont issus les spectres Raman et infrarouges, permet de définir des groupes de spectres indifférenciés en fonction de la dispersion de leurs scores dans les projections selon les composantes communes du modèle (Figure 196). De cette façon, les groupes observés dépendent uniquement du recoupement des dispersions des spectres représentés dans le nouvel espace créé par l'algorithme multi-blocs (CCSWA). Les échantillons présentant des spectres se recoupant avec d'autres, selon les sept premières composantes communes, sont considérés comme indifférenciés dans cet espace. En procédant de la sorte, 51 groupes peuvent être distingués par l'observation des scores du modèle. A titre d'exemple, la dispersion des spectres de l'échantillon "INCC_005", se chevauche avec la dispersion des spectres "INCC_009" et "INCC_012" sur les projections selon les deux premières composantes communes. Or, l'observation selon la troisième composante commune (q3) permet de faire une nette différence entre ces trois échantillons (Figure 196Figure 192b,c).

Les spectres de seulement six échantillons forment trois groupes d'échantillons indifférenciés, mis en évidence par des traits-tillés sur la Figure 196, et dont les propriétés sont résumées dans le Tableau 43.

Tableau 46 : Propriétés des groupes d'échantillons non différenciés par l'observation des projections selon les sept premières composantes commune du modèle multi-blocs CCSWA sur les données Raman (488nm) et infrarouges.

GRUPE	NOM ÉCHANTILLON	MARQUE	MODÈLE	ANNÉE	CODE COULEUR
1	<i>DL_001</i>	<i>Alfa Romeo</i>	<i>147</i>	<i>2003</i>	<i>130/Alfa Red</i>
	<i>DL_003</i>	<i>Alfa Romeo</i>	<i>156</i>	<i>2002</i>	<i>130/Alfa Red</i>
2	<i>BKA_003</i>	<i>Ford</i>	<i>-</i>	<i>2009</i>	<i>8RQ/Sangria Red</i>
	<i>BKA_005</i>	<i>Ford</i>	<i>-</i>	<i>2009</i>	<i>8RQ/Sangria Red</i>
3	<i>DL_015</i>	<i>VW</i>	<i>Passat</i>	<i>1999</i>	<i>LB3Y/Colorado Red</i>
	<i>INCC_008</i>	<i>VW</i>	<i>Golf</i>	<i>1998</i>	<i>LB3Y/Colorago Red</i>

Sur la base de ces trois groupes d'échantillons non différenciés, un pouvoir discriminatoire de 99.79% peut être obtenu par l'observation par composantes communes (CCSWA) de la combinaison des spectres Raman et infrarouges des couches de couleur des systèmes de peintures de cette étude (3 paires non différenciées, pour un total de 54 échantillons). Ceci confirme l'apport négligeable de la spectroscopie Raman avec un laser à 785nm dans la combinaison des données Raman (488nm et 785nm) et infrarouge. En effet, les mêmes groupes d'échantillons indifférenciés (Tableau 43, Tableau 46) peuvent être observés sur la base des projections de l'algorithme multi-blocs appliqué à la combinaison des trois techniques spectroscopiques (FTIR, Raman 488nm et 785nm). L'utilisation des données provenant uniquement des analyses Raman à l'aide de la longueur d'onde laser produisant les spectres les plus informatifs (488nm) est donc suffisante dans la combinaison avec les données infrarouges, permettant la visualisation de la structure globale et un important pouvoir discriminatoire. Le choix de la longueur d'onde laser d'excitation Raman est importante dans l'analyse d'un échantillonnage et il est donc recommandé de ne pas se limiter à un seul laser, mais considérer un ensemble de longueurs d'onde afin de sélectionner la plus pertinente. L'outil multi-blocs (CCSWA) a en outre démontré sa capacité à mettre en évidence une technique (Raman 785nm), ou bloc de données, n'apportant que peu d'information à la structure commune des données, ainsi que la possibilité de combiner les informations provenant de plusieurs longueurs d'onde laser en spectroscopie Raman.

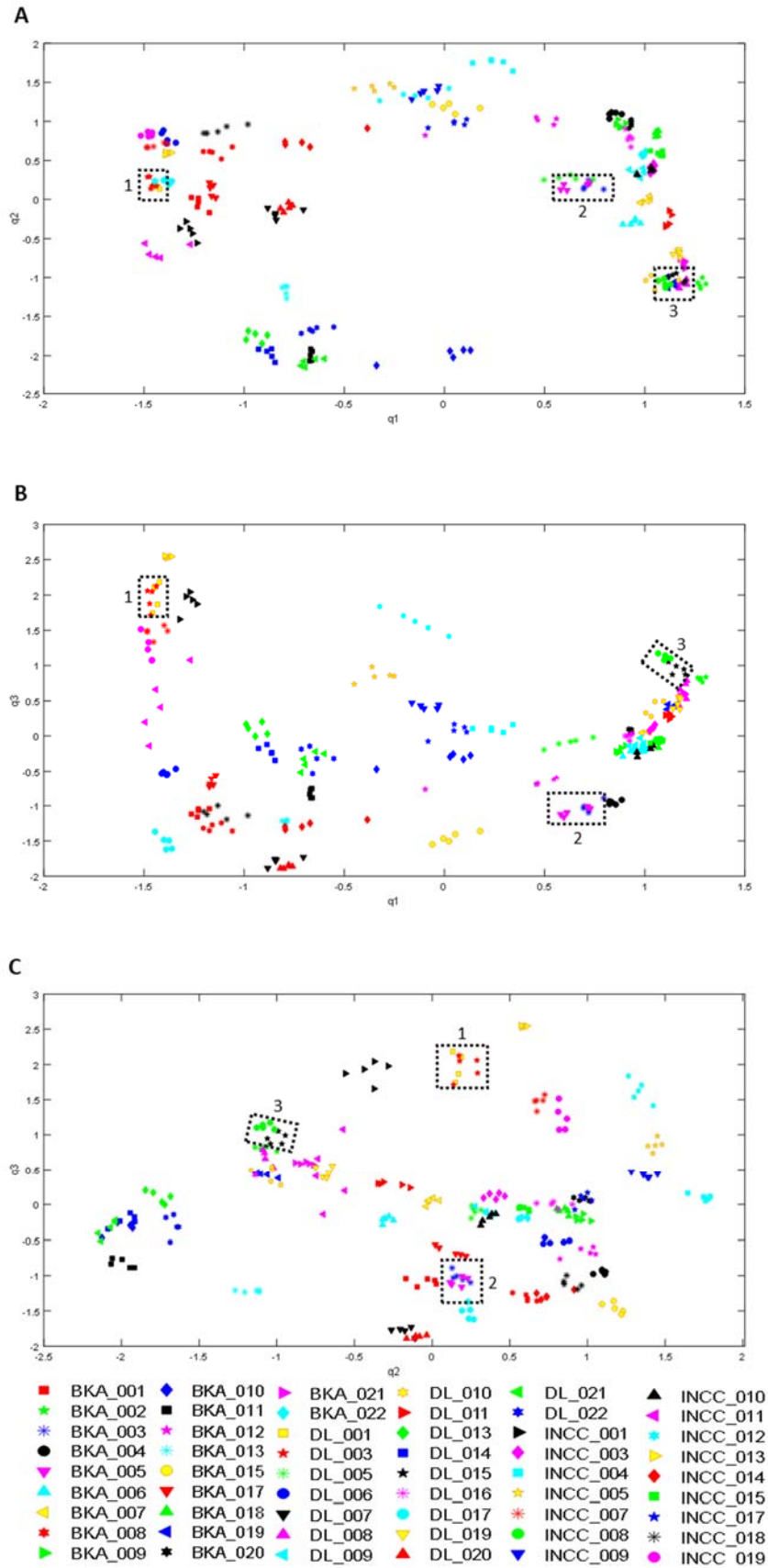


Figure 196 : Projections selon les trois premières composantes communes (A à C). Chaque spectre est représenté par son nom codifié selon son origine ("DL", "BKA", "INCC"), et de couleur différente en fonction de l'échantillon duquel il provient. Les 3 groupes de spectres indifférenciés selon l'ensemble des composantes communes du modèle sont mis en évidence à l'aide de rectangles traits-tillés (groupes observés selon les dispersions des spectres).

13.2.4.1 HCA

Une analyse par clustering hiérarchique (HCA) est effectuée subséquemment sur les scores produits par l'algorithme CCSWA (selon les sept premières composantes communes) effectué sur l'ensemble des spectres Raman (785nm et 488nm) et infrarouges des échantillons. La représentation sous forme d'un dendrogramme des résultats de l'HCA permet en effet de visualiser les distances entre les répliques, ainsi que les distances entre échantillons, sur la même figure (Figure 197). Un seuil de distance (placé de façon subjective à des fins d'illustration) entre échantillons est indiqué par une ligne traits-tillés afin d'illustrer les différences d'intra et d'inter-variabilités.

L'intra-variabilité est limitée, la distance entre répliques étant proche de zéro, à l'exception des échantillons BKA_001, BKA_012, BKA_021, DL_011, DL_013, DL_017, DL_021, DL_022, INCC_001 et INCC_011, qui présentent une variabilité plus importante. Ces échantillons présentent en effet des distances plus importantes que le seuil (illustratif) au sein de leurs répliques, ce qui est confirmé par l'observation de la dispersion des spectres dans les projections multi-blocs (Figure 196). En comparaison, la combinaison des données Raman 488nm et infrarouges par CCSWA comporte une intra-variabilité légèrement plus grande que la combinaison des trois techniques spectroscopiques (FTIR, Raman 488nm et 785nm). En effet, une distance relative de 0.46 (distance euclidienne carrée) peut être mesurée sur le dendrogramme (Figure 197) en considérant la distance maximale intra-échantillon (entre répliques) pour l'ensemble de l'échantillonnage, alors qu'elle représente une distance de 0.3 sur le dendrogramme correspondant à la combinaison des trois blocs de données (FTIR, Raman 488nm et 785nm).

L'inter-variabilité est plus importante entre les échantillons, à l'exception des groupes d'échantillons:

- **DL_001 + DL_003**
- **BKA_003 + BKA_005**
- **DL_015 + INCC_008**

Ces groupes d'échantillons présentent des inter-variabilités bien plus faibles. En effet, ces échantillons présentent entre eux des distances moins importantes que le seuil indiqué sur la Figure 197, placé à une distance relative de 0.09 (distance euclidienne carrée). Ceci rejoint les conclusions effectuées lors de l'étude visuelle des dispersions des spectres au sein de l'espace des projections de la CCSWA, où les groupes d'échantillons notés précédemment correspondent aux échantillons indifférenciés par l'étude des scores de la CCSWA.

Le dendrogramme (Figure 197) permet finalement de confirmer ce qui a été observé sur les projections selon les premières composantes communes du modèle CCSWA (Figure 194, Figure 195). Les séparations entre échantillons suivent effectivement la logique des classes chimiques correspondant aux résines et pigments caractérisés dans les peintures considérées à l'aide des deux techniques spectroscopiques.

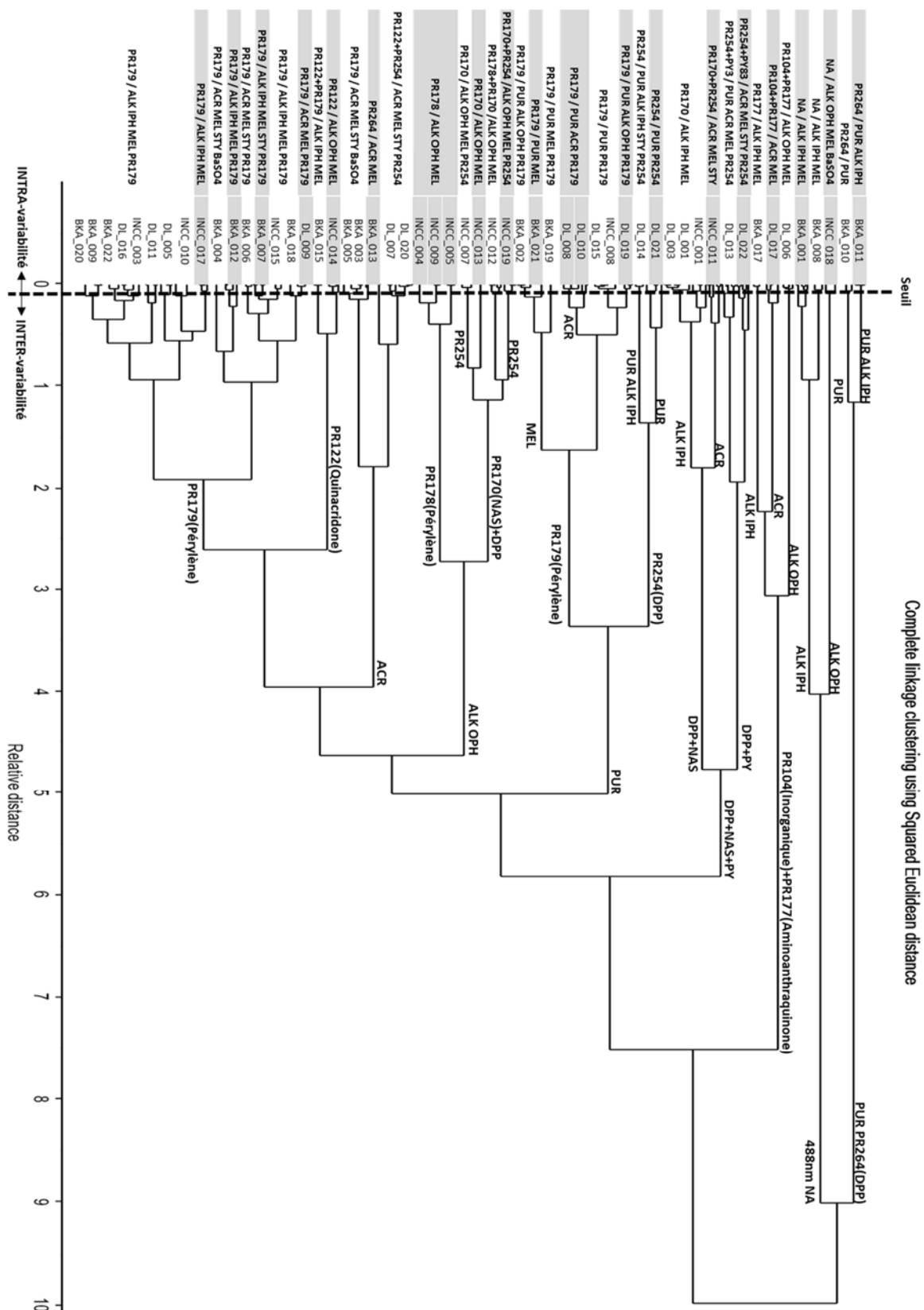


Figure 197 : Dendrogramme de l'HCA sur les scores de la CCSWA (FTIR+Raman 488nm) effectuée sur les 54 échantillons de cette étude, utilisant la méthode du voisin le plus éloigné (complete linkage) avec la distance euclidienne carrée comme mesure de distance. Les échantillons sont mis évidence en fonction des combinaisons des caractérisations en résines et pigments. Les classes chimiques correspondantes sont notées sur chaque embranchement du dendrogramme.

La représentation des échantillons dans l'espace créé par les composantes communes en fonction de la marque de véhicule à l'origine des systèmes de peintures ne permet pas de distinguer des structures liées à uniquement à cette propriété comme cela a déjà été démontré dans les chapitres précédents. Néanmoins, les analyses exploratoires effectuées sur les données spectroscopiques combinées (Raman et infrarouge) montrent des groupes d'échantillons indifférenciés partageant la combinaison de propriétés suivantes : marque + code couleur + période de fabrication. Afin d'illustrer cette observation, la Figure 198 représente les projections des échantillons selon les trois premières composantes communes du modèle CCSWA appliqué sur les blocs de données Raman 488nm et FTIR. Les spectres des échantillons sont représentés en fonction de leur code "Akzo" (AkzoNobel, 2015), qui permet de regrouper la marque et le code couleur en une seule information. Les premières lettres de ce code sont liées à la marque et les caractères suivants au code couleur du véhicule. L'échantillonnage de cette étude est ainsi représenté en 47 groupes différents en fonction de la combinaison des propriétés de marque et de code couleur des véhicules à l'origine des peintures analysées. En effet, 13 échantillons partagent cette combinaison d'informations et se répartissent en 6 groupes présentés dans le Tableau 47.

Tableau 47 : Propriétés des groupes d'échantillons partageant le même code Akzo (marque et code couleur de véhicule).

GRUPE	ÉCHANTILLON	MARQUE	MODÈLE	ANNÉE	CODE COULEUR	CODE AKZO
1	DL_001	Alfa Romeo	147	2003	130/Alfa Red	AR130:88
	DL_003	Alfa Romeo	156	2002	130/Alfa Red	AR130:88
	INCC_007	Alfa Romeo	33	1990	130/Alfa Red	AR130:88
2	BKA_003	Ford	?	2009	8RQ/Sangria Red	FRD08:JV
	BKA_005	Ford	?	2009	8RQ/Sangria Red	FRD08:JV
3	DL_015	VW	Passat	1999	LB3Y/Colorado Red	VWLB3Y
	INCC_008	VW	Golf	1998	LB3Y/Colorago Red	VWLB3Y
4	BKA_017	Renault	Mégane	2000	B76 Rouge de Feu	R9404
	DL_019	Renault	Laguna	2002	B76 Rouge de Feu	R9404
5	BKA_022	Skoda	Felicia, Octavia	1997	9885 HotChilli Red	SKO9885
	INCC_010	Skoda	Octavia	1998	9885 HotChilli Red	SKO9885
6	INCC_005	VW	Passat	1989	9321 Rot	VWLP3A
	INCC_009	VW	Golf	1989	9321 Rot	VWLP3A

Les trois premiers groupes correspondent aux échantillons indifférenciés par l'observation des projections dans le modèle multi-blocs, présentés précédemment. A l'exception de l'échantillon "INCC_007" du groupe 1, qui est différencié des autres échantillons du groupe dans les projections de l'analyse multi-blocs (FTIR et Raman 488nm). Cela peut s'expliquer par la grande différence de période de production, ce véhicule ayant été produit en 1990, alors que les autres ont été produit en 2002 et 2003. Les groupes d'échantillons 4, 5 et 6 partagent également la combinaison d'information de marque et de code couleur mais forment néanmoins des dispersions distinctes dans l'analyse exploratoire multi-blocs. Le groupe 4 représente la différence la plus flagrante entre les échantillons le composant, visible sur la Figure 198. La période de production (bien que très rapprochée) ou encore une usine de production distincte (données inconnues) pourraient expliquer ces différences. Concernant les groupes 5 et 6, la dispersion des échantillons les composant sont proches mais néanmoins distingués par l'analyse des projections multi-blocs (Figure 198). Ces distinctions ne peuvent s'expliquer par la période de production et pourraient provenir d'usines de production différentes, bien que cela n'ait pu être démontré car cette information n'était pas disponible pour ces véhicules. Cela tend à démontrer la proximité des échantillons partageant la combinaison : "marque + code couleur + année de production" au sein de l'espace multi-blocs combinant FTIR et Raman.

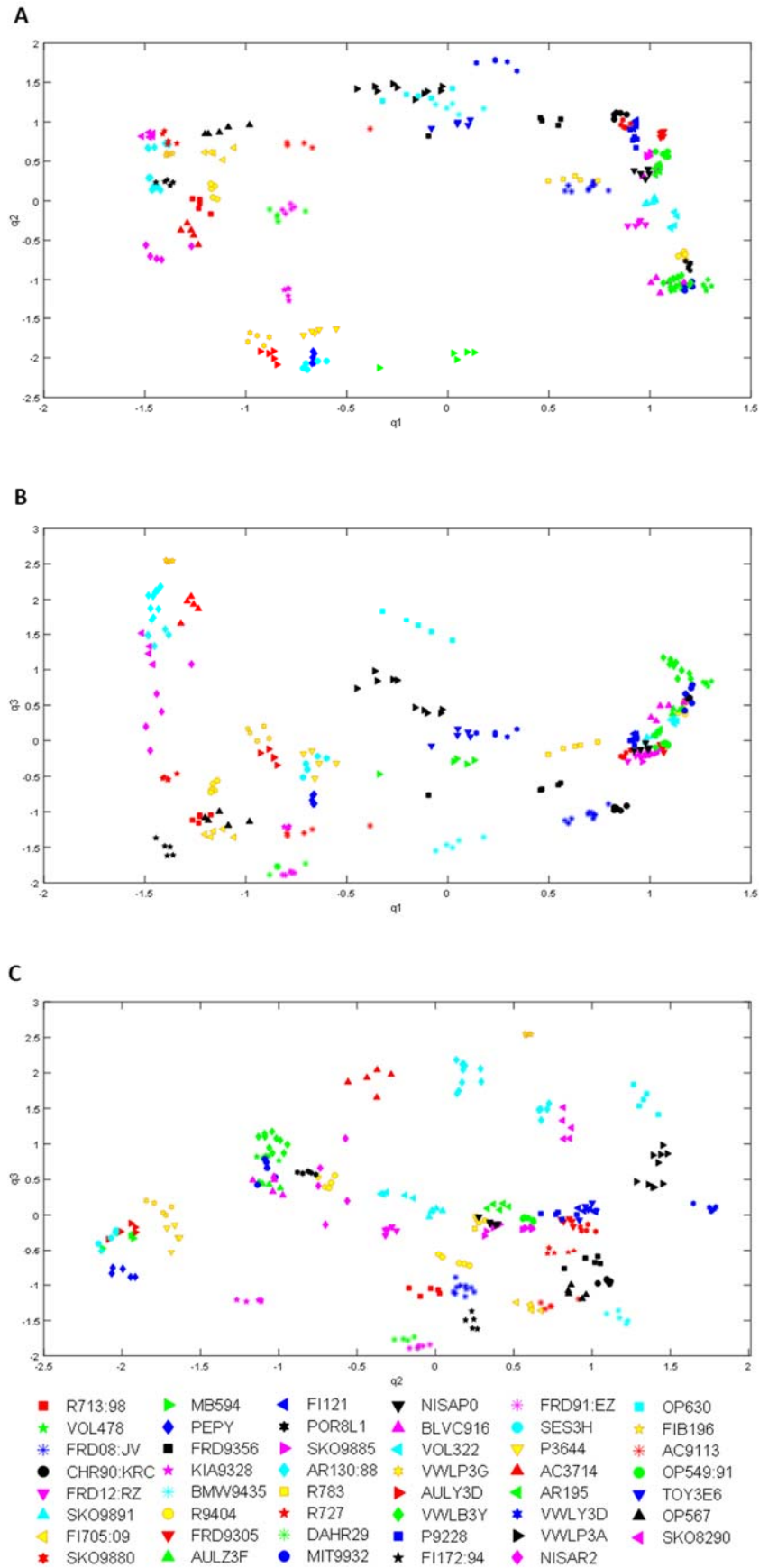


Figure 198 : Projections des scores selon les trois premières composantes communes (q_1 à q_3) du modèle CCSWA. Les échantillons sont représentés par des points de couleurs et formes différentes en fonction de leur code Akzo, combinant les informations de marque et de code couleur des véhicules.

13.2.5 CLASSIFICATION SUPERVISÉE

Afin d'évaluer la possibilité d'utiliser un algorithme multi-blocs comme prétraitement après combinaisons de différentes techniques analytiques à des fins de classification, un modèle supervisé de type SVM (Support Vector Machine, défini précédemment) est appliqué aux différentes formes de données. L'utilisation des modèles PCA des différents blocs est comparée à la prise en compte des scores produits par les composantes communes des modèles CCSWA. Le choix de l'algorithme SVM par rapport à d'autres types de classifications supervisées se fonde sur le nombre restreint de données à disposition afin de construire les modèles, qui n'est par exemple pas suffisant pour l'utilisation d'un algorithme SIMCA.

L'ensemble des 270 mesures (5 par échantillon de peintures automobiles) est décomposé en deux sets de données :

- **Set d'entraînement (training set)** : il se compose de 60% des mesures à disposition, soit 162 mesures, correspondant à 3 mesures par échantillon. Ces dernières sont sélectionnées de manière aléatoire pour chaque échantillon.
- **Set test** : il se compose de 40% des mesures à disposition, soit 108 mesures, correspondant à 2 mesures par échantillon. Ces dernières sont les mesures restantes à celles sélectionnées pour le set d'entraînement.

Une validation est effectuée par validation-croisée (cross-validation) de 10 segments du set d'entraînement. L'algorithme SVM employé est de type C-SVC, avec utilisation de fonctions kernel de type RBF (Radial Basis Function), mis en application par le logiciel « Unscrambler X, version 10.4 » de CAMO Software.

Une optimisation des paramètres (C et gamma) de l'algorithme SVM est réalisée sur la base du taux de classification correcte sur le set de validation, ainsi que sur le nombre de vecteurs-support (SV) du modèle SVM. Le taux de classification est maximisé, tout en minimisant le nombre de vecteurs-support afin d'éviter au mieux le phénomène de sur-ajustement du modèle SVM, selon ce qui est préconisé par la littérature spécialisée (Devos et al., 2009). Cette optimisation est réalisée pour chaque modèle de prédiction SVM construit dans le cadre de cette application.

Les variables de prédiction sont définies par les scores des modèles PCA (pour les sept premières composantes principales), ou par les scores des modèles CCSWA (pour les sept premières composantes communes) considérés. Les variables de classification sont définies par les noms des échantillons à l'origine des peintures analysées (Tableau 48).

Tableau 48 : Résultats des classifications SVM par échantillon. Celles-ci sont présentées en fonction des scores produits par les blocs individuels (PCA), ou par la combinaison des informations des blocs (CCSWA). Les résultats sont présentés sous la forme de la précision du modèle SVM, en pourcentage de bonne classification [%CC], pour chacun des sets de données.

CLASSIFICATION PAR ÉCHANTILLON	TRAINING SET [%CC]	VALIDATION SET [%CC]	TEST SET [%CC]
PCA Raman 785nm	93.83	83.95	87.96
PCA Raman 488nm	99.38	90.12	86.11
<i>PCA FTIR</i>	<i>100.00</i>	<i>96.91</i>	<i>97.22</i>
CCSWA 785nm+488nm	100.00	86.42	90.74
<i>CCSWA 785nm+488nm+FTIR</i>	<i>96.91</i>	<i>96.30</i>	<i>98.15</i>
CCSWA 488nm+FTIR	100.00	96.30	97.22

Les résultats présentés dans le Tableau 48 permettent de confirmer la possibilité d'effectuer une classification supervisée (de type SVM) des échantillons de peintures automobiles, sur la base des projections obtenues à l'aide d'un algorithme multi-blocs (CCSWA). Cet algorithme multi-blocs peut donc être utilisé comme prétraitement avant une étape de classification supervisée, à l'instar d'une analyse en composantes principales (PCA), en prenant en compte la combinaison d'informations de plusieurs techniques analytiques.

De plus, cette analyse supervisée effectuée sur les scores des analyses en composantes principales (PCA) confirme les différences de pouvoirs discriminatoires en fonction des méthodes spectroscopiques décrites dans les chapitres précédents (Tableau 49). Ceci permet de confirmer les distinctions décrites par les observations subjectives des dispersions des spectres des échantillons en fonction des différentes projections lors de l'étude des analyses exploratoires. La spectroscopie Raman, comprenant l'utilisation des deux longueurs d'onde laser (488nm et 785nm), permet une plus faible discrimination entre les échantillons considérés, par rapport aux analyses de ces mêmes échantillons par spectroscopie infrarouge (FTIR). Finalement, l'augmentation des informations par combinaisons des techniques spectroscopiques à l'aide d'un outil multi-blocs (CCSWA) se traduit par une meilleure discrimination entre les échantillons de peintures, par rapport aux blocs de données considérés séparément.

Les modèles de classification SVM considérant les projections des données obtenues par l'algorithme multi-blocs CCSWA présentent des performances comparables au modèle de classification SVM basé sur les scores d'une PCA des données infrarouges (mis en évidence en italique dans le Tableau 48). Néanmoins, il est important de considérer les paires d'échantillons non différenciés par ces modèles. En effet, la classification SVM sur les données infrarouges implique la non-différenciation des spectres provenant des échantillons DL_008 et DL_010 (sur la base des spectres du set test). Or ces deux échantillons proviennent de véhicules de marques différentes (Mitsubishi et Rover, respectivement), qui ne sont pas liés par des usines de production communes selon les informations à disposition à ce jour.

Ces considérations rejoignent ce qui a été démontré par les classifications non-supervisées effectuées par des comparaisons visuelles des spectres, ainsi que lors des observations des dispersions des spectres des échantillons dans les nouveaux espaces produits par PCA et CCSWA (multi-blocs), comme l'atteste le Tableau 49. Les analyses multi-blocs permettent un pouvoir discriminatoire plus élevé que les techniques observées individuellement, et les paires d'échantillons non différenciées par ces analyses correspondent à des peintures originaires de véhicules partageant la combinaison de propriété : marque + code couleur + période de production.

Tableau 49 : Résumé des classifications non-supervisées et leur pouvoir discriminatoire sur la base des paires d'échantillons non différenciés par comparaisons visuelles des spectres deux à deux ou par l'observation des dispersions dans les projections par PCA ou CCSWA.

DONNÉES	CLASSIFICATION NON-SUPERVISÉE [PAIRES ÉCHANTILLONS NON DIFFÉRENCIÉS]	POUVOIR DISCRIMINATOIRE [%]
Raman 785nm	352	75.4
PCA Raman 785nm	356	75.1
Raman 488nm	127	91.1
PCA Raman 488nm	215	84.98
FTIR	5	99.65
PCA FTIR	5 1)DL_001+DL_003* 2)BKA_003+BKA_005* 3)INCC_008+DL_015* 4)DL_008+DL_010 5)INCC_009+INCC_012	99.65
CCSWA Raman 488+785nm	213	85.12
CCSWA FTIR+Raman 488+785nm	3 1)DL_001+DL_003* 2)BKA_003+BKA_005* 3)INCC_008+DL_015*	99.79
CCSWA FTIR+Raman 488nm	3 1)DL_001+DL_003* 2)BKA_003+BKA_005* 3)INCC_008+DL_015*	99.79

* Echantillons originaires de véhicules de même marque, même code couleur et fabriqués durant une même période (± 1 an).

13.2.6 CONCLUSION

L'application d'un algorithme multi-blocs aux données spectroscopiques de peintures automobiles permet une combinaison des informations chimiques provenant des différentes techniques analytiques en un nouvel espace, résumant les informations les plus pertinentes sur les premières composantes communes. Les informations les plus pertinentes correspondent aux variables d'origine (nombres d'onde en l'occurrence) participant le plus à une structure globale commune entre les techniques (blocs) considérées. Une meilleure compréhension des données de façon générale est ainsi possible, par une visualisation de l'information principale relative aux échantillons caractérisés par différentes techniques analytiques.

Les liens entre les groupes observés en fonction des dispersions des analyses dans ce nouvel espace, et les caractérisations chimiques effectuées par interprétations visuelles des spectres, sont confirmés par l'étude des poids (loadings) des variables d'origine sur les composantes communes pour chacun des blocs. Les groupes observés correspondent donc à de véritables différences chimiques entre échantillons. L'étude de la structure combinée des données spectroscopiques des peintures automobiles considérées ne permet pas de distinguer un arrangement des échantillons en fonction des constructeurs automobiles. Néanmoins, il est possible de constater que seuls des échantillons partageant la même marque, la même période de production et le même code couleur, ne peuvent être distingués sur les projections en fonction des premières composantes communes du modèle CCSWA.

Au-delà des avantages décrits précédemment de cette visualisation globale de l'information chimique, les projections des spectres ainsi créées permettent une meilleure discrimination entre les échantillons de peintures, par la combinaison des informations des spectroscopies Raman et infrarouge (FTIR). Les discriminations entre échantillons par l'intermédiaire des projections d'analyses en composantes principales (PCA) basées sur les données spectroscopiques séparément sont en effet plus faibles que lorsque des combinaisons sont effectuées par un algorithme multi-blocs.

Finalement, cet outil multi-blocs permet de visualiser et déduire les techniques les plus pertinentes dans une application donnée. Il est effectivement possible de détecter les techniques ne participant pas, ou peu, à la structure globale commune, ou encore les techniques apportant le même type d'informations. L'étude des données par multi-blocs comporte donc la possibilité de sélectionner la combinaison de techniques les plus appropriées. Cela a d'ailleurs été démontré concernant le bloc de données relatif à la spectroscopie Raman avec une longueur d'onde de 785nm par rapport à un laser à 488nm.

Une analyse classique de l'information apportée par chacune des techniques spectroscopiques implique le plus souvent une confrontation des possibilités de discrimination de chaque type de données analytiques. Or, l'utilisation d'algorithmes multi-blocs permet de ne pas se limiter à la comparaison des différentes techniques entre elles, mais également leur combinaison d'informations dans la compréhension d'une structure commune des données. La spectroscopie infrarouge appliquée aux peintures automobiles de cette étude offre l'avantage de discriminer davantage les échantillons entre eux, par rapport à l'utilisation seule de la spectroscopie Raman. Néanmoins, la spectroscopie Raman apporte d'autres types d'informations chimiques et sa combinaison avec la spectroscopie infrarouge apporte des informations complémentaires permettant encore davantage de différences entre les échantillons de peintures, ainsi qu'une meilleure compréhension de la structure des données.

14 DISCUSSION GÉNÉRALE

Les résultats présentés dans les chapitres précédents ont été discutés au cours des différentes parties spécifiques, dans le but d'interpréter les conclusions en découlant. Afin de permettre une vue d'ensemble de ce qui a été présenté ainsi qu'une critique globale des résultats comportant les apports et limitations de l'ensemble, une discussion générale est proposée dans ce chapitre. La structure de cette discussion est construite selon la composition des chapitres des résultats, de façon à couvrir l'ensemble des thématiques abordées lors de cette recherche.

14.1 ECHANTILLONNAGE – PEINTURES AUTOMOBILES

L'échantillonnage de peintures automobiles rouges collecté dans le cadre de cette thèse, consiste en 54 systèmes complets de peintures automobiles de couleur rouge, représentant 22 marques de véhicules différents, couvrant une période de mise en circulation entre 1988 et 2014.

Le nombre d'échantillons récoltés, permet de représenter une majorité des 37 marques principales en circulation en Suisse (Auto-Schweiz, 2016). Néanmoins, la répartition des échantillons en fonction des marques ne correspond pas complètement à la réalité des véhicules en circulation en Suisse, comme l'atteste la Figure 199 qui montre les répartitions par marque des véhicules de l'échantillonnage en comparaison des nouveaux véhicules mis en circulation en 2016 (Auto-Schweiz, 2016). Des marques sont ainsi surreprésentées dans l'échantillonnage de cette thèse (Alfa Romeo, Fiat, Ford), alors que d'autres marques sont sous-représentées (BMW et Mercedes particulièrement). Il faut cependant relever que le faible nombre de véhicules de l'échantillonnage de cette recherche ne permet pas d'être représentatif des véhicules en circulation en Suisse. De plus, les échantillons ont été récoltés autant en Suisse, qu'en Belgique et en Allemagne. Par ailleurs, l'âge moyen des véhicules de tourisme en circulation en Suisse est de l'ordre de 8.4 ans, selon les données de l'Office Fédéral de la Statistique (Office Fédéral de la Statistique, 2016). L'année moyenne de première mise en circulation représentée par les échantillons de cette recherche (1999) n'est donc pas représentative de l'âge moyen des véhicules en circulation en Suisse.

Les résultats obtenus sur la base de cet échantillonnage sont donc à relativiser en fonction du faible nombre d'échantillons qu'il représente, sans être également représentatif des véhicules rouges en circulation en Suisse. Cette collection de 54 peintures automobiles est aussi restreinte par le choix qui a été fait de se limiter à des véhicules de couleur rouge, ce qui ne représente pas les véhicules majoritaires en circulation, comme mentionné auparavant (Figure 45). Cette décision de limiter l'échantillonnage à une couleur claire a diminué les effets d'interférences thermiques rencontrés lors d'analyses de peintures automobiles de couleurs sombres, selon la littérature spécialisée dans le domaine (Kuptsov, 1994). Ce choix a néanmoins permis de réaliser les études subséquentes et tout particulièrement concernant l'optimisation du signal Raman par une procédure d'acquisition complète, en garantissant un signal Raman présentant des pics répartis sur l'ensemble du domaine spectral considéré, tout en présentant une grande variation de pigments différents participant à la couleur rouge.

L'échantillonnage de cette thèse est également réduit par le fait qu'il provient de systèmes de peintures récoltés uniquement sur des parties métalliques de véhicules automobiles (majoritairement en provenance des ailes avant ou de portières avant des véhicules). Or ceci permet de lier directement les mises en peinture aux véhicules correspondant et leurs propriétés (marque, année, couleur, usine de production).

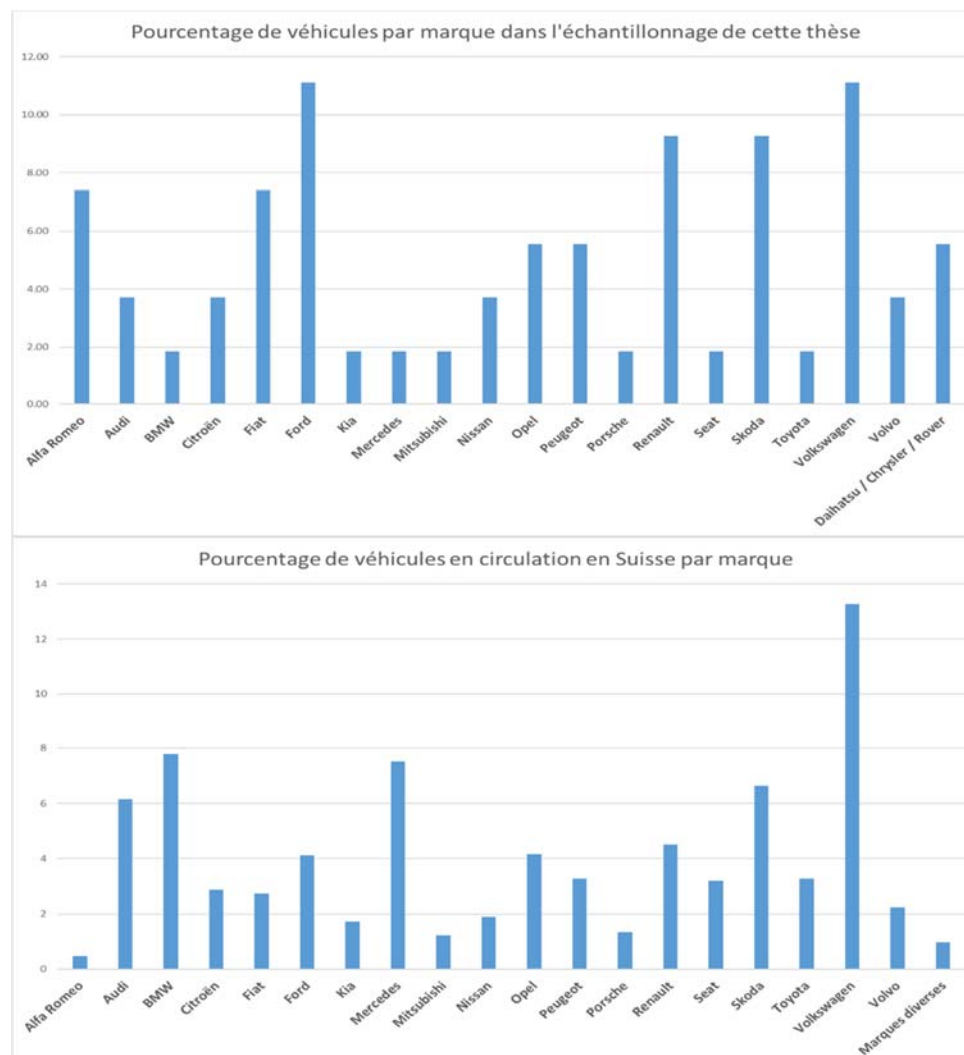


Figure 199 : Comparaison de la répartition des échantillons de cette thèse par marque de véhicule (en haut), avec la répartition des véhicules en circulation en Suisse en 2016 (en bas).

Finalement, seule la couche de couleur des systèmes de peinture de l'échantillonnage de cette étude a été considérée pour les analyses spectroscopiques. Il s'agissait, dans ce cadre, de se focaliser sur les couches supérieures d'un système de peinture automobiles, afin de représenter les couches ayant le plus de chance d'être transférées lors d'un accident de la route. De plus, la couche de couleur a été préférée à la couche de vernis, car cette dernière ne permettait pas de garantir un signal Raman suffisant afin d'optimiser les acquisitions et tester ainsi la comparabilité inter-laboratoires. La couche de couleur contient en outre plus d'information chimique par analyses spectroscopiques.

Cet échantillonnage, avec toutes les limitations présentées précédemment, permet cependant de représenter des peintures automobiles telles que celles que l'on pourrait rencontrer dans des cas forensiques, tout en permettant des études d'optimisation en garantissant un signal Raman variant sur un large domaine spectral. De plus, cela permet d'évaluer les possibilités de discrimination apportées par la spectroscopie Raman dans l'analyse de peintures automobiles de même couleur (rouge), par rapport aux analyses par spectroscopie infrarouges de ces mêmes échantillons.

Le nombre d'échantillons est également à relativiser en comparaison d'autres études forensiques traitant de l'analyse spectroscopiques de peintures automobiles. En effet, alors que certaines études traitent d'échantillons de couleurs différentes (Edmondstone et al., 2004; Gothard, 1976; Lv et al., 2016; Ryland & Kopec, 1979), celles-ci ne contiennent qu'un nombre restreint de peintures automobiles de couleur rouges : respectivement 54/260 (Edmondstone et al., 2004), 34/500 (Gothard, 1976), 31/200 (Ryland & Kopec, 1979) et 10/52 (Lv et al., 2016) échantillons de peintures rouges. Deux autres études traitent d'échantillonnages contenant exclusivement des peintures automobiles de couleur rouge et contiennent respectivement 59 (Massonnet & Stoecklein, 1999c) et 16 (Trzcińska et al., 2013) échantillons. L'échantillonnage de cette étude s'inscrit donc dans des proportions similaires à ce qui est présent dans la littérature forensique d'analyses spectroscopiques de peintures automobiles.

14.2 OPTIMISATION DE LA VARIABILITÉ RAMAN INTRA-LABORATOIRE

L'étude de la variabilité intra-laboratoire a permis de mettre en évidence la préparation d'échantillon et plus particulièrement la rugosité de surface comme facteur pouvant influencer grandement la variabilité de mesures par spectroscopie Raman. Cette constatation est le résultat de l'application d'un type de design expérimental (DOE, fractional full factorial) qui n'est uniquement justifié par le besoin d'un balayage (screening) des facteurs principaux influençant le plus la variabilité d'acquisitions Raman.

L'augmentation de la variabilité des mesures Raman en fonction de l'augmentation de la rugosité de surface, a mené à la mise en place d'une procédure de polissage des échantillons de peintures dans des inclusions de résine, à l'aide d'une polisseuse semi-automatique (PRESI Mecatech 234). Cela permet en effet de réduire considérablement la rugosité de surface et ainsi diminuer la variabilité des acquisitions Raman. Cette procédure est incluse dans la prise en charge d'un échantillon de peinture automobile à des fins d'analyses par spectroscopie Raman au sein du laboratoire de l'Ecole des Sciences Criminelles.

Les résultats de cette étude ont également montré la possibilité de mesurer des couches de peintures à travers une couche transparente, en l'occurrence un vernis, par des analyses en profondeur par strates au travers de l'échantillon. L'éclat de peinture ne nécessite aucune préparation particulière, et la composition de la couche interne peut être analysée en focalisant le rayonnement laser incident de manière appropriée. Il faut dès lors prêter attention aux effets de réfraction aux interfaces entre les matériaux (vernis-couche de couleur), qui doivent être pris en compte dans la détermination du plan de focalisation du rayonnement. Le signal Raman détecté, bien que plus faible, est moins variant que celui provenant d'un rayonnement direct sur une coupe transversale non polie. La procédure à mettre en place afin d'éviter de prendre en considération la couche de vernis à travers laquelle une mesure est effectuée, nécessite bien plus de temps qu'une analyse d'une coupe transversale polie (ou inclusion polie). De ce fait, ce type d'analyses en profondeur ne devrait être appliqué que lorsque la protection de l'intégrité de l'échantillon est d'une importance cruciale. Cela est particulièrement le cas lorsque la taille de l'échantillon ne permet pas d'en conserver une partie pour une contre-expertise.

A la suite de ces considérations concernant la préparation des échantillons de peintures automobiles et leurs influences sur la variabilité des mesures en spectroscopie Raman, les problématiques de calibrations de l'instrument employé ont été développées. L'importance de la calibration des échelles énergétique et d'intensité a été démontré dans le cadre d'analyses de peintures automobiles. Néanmoins, lorsqu'il s'agit de limiter la variation de mesures consécutives au sein d'une même série d'analyses, ces calibrations n'ont aucune influence. Il n'en est pas de même lorsqu'il s'agit de réduire la variabilité entre des mesures effectuées à différents intervalles. En effet, la longueur d'onde laser peut varier d'une série à l'autre et ainsi créer des différences sur l'échelle énergétique des spectres. De même, la fonction réponse de l'instrument (échelle d'intensité) peut varier en fonction du temps, ce qui induit une plus grande variabilité entre les acquisitions provenant d'un même échantillon analysé à différentes reprises. Des matériaux standards de calibration ont été sélectionnés afin de reproduire au mieux la géométrie des échantillons de peintures automobiles. Un standard de polystyrène est donc préconisé pour la calibration de l'échelle énergétique, étant un matériau solide pouvant être placé de la même manière qu'un échantillon de peinture sous le microscope couplé au spectromètre Raman. Ce standard permet également de couvrir une large gamme du domaine énergétique analysé dans un cadre forensique d'analyses de peintures.

De plus, des standards de luminescence par des verres dopé (NIST SRM 2241 et 2243, pour les longueurs d'onde laser de 785nm et 488/514nm respectivement) sont préconisés afin de calibrer l'échelle de l'intensité des spectres Raman. Ces standards présentent également l'avantage de reproduire la géométrie d'une analyse de peinture automobile, ainsi que la possibilité de prendre en compte l'entière du trajet lumineux, à la différence de lampes standards qui n'empruntent pas le même trajet lumineux que lors d'une analyse d'un échantillon. Cependant, ces matériaux standards pour la correction de la fonction réponse d'un spectromètre Raman comportent le désavantage d'être liés à une longueur d'onde laser ou un couple de longueurs d'onde particulières. Un standard par laser est donc nécessaire lorsque l'on souhaite calibrer l'ensemble d'un spectromètre Raman. L'ensemble de ces calibrations des échelles énergétique et d'intensité permet de limiter la variabilité des mesures d'une série d'acquisitions à une autre. De plus, les résultats préliminaires présentés lors de cette étude ont permis de démontrer l'efficacité de telles calibrations sur la comparabilité de spectres Raman entre deux instruments différents.

Sur la base des considérations de préparations d'échantillons et de calibrations des spectromètres Raman, une procédure complète d'acquisition est mise en place afin de limiter la variabilité des mesures inhérente à l'opérateur. Elle comprend une structure logique à suivre, permettant d'optimiser les paramètres d'acquisition (puissance laser, temps d'exposition, nombre d'accumulations) de façon répétable (Figure 73). Cette structure se base sur un seuil dépendant de la capacité du détecteur du spectromètre employé. Ce seuil permet de définir une notion d'un minimum de qualité d'un spectre par l'intermédiaire d'une valeur maximale d'intensité à atteindre, indépendante du spectromètre utilisé ou de l'échantillon à analyser. En effet, une valeur du rapport signal-sur-bruit (SNR) pourrait être préférée afin de mesurer la qualité d'un spectre, mais celle-ci doit être indépendante du signal d'un échantillon en particulier afin d'être appliquée à n'importe quel spécimen. Or ce rapport se base sur un signal, ou pic, particulier par rapport au bruit détecté dans le domaine défini par ce pic. Une alternative pourrait être la mesure du rapport signal-sur-bruit du pic le plus important d'un spectre Raman, et le choix d'un seuil de SNR minimum à atteindre. Néanmoins, dans le cas d'un spectre ne présentant pas de pics, il serait difficilement applicable, contrairement au seuil en fonction de la capacité maximale du détecteur. De plus, la solution préconisée se passe d'une étape fastidieuse de calculs pour chacun des spectres, en ne nécessitant que la détermination d'une valeur seuil valable pour l'ensemble des acquisitions pour autant que le détecteur employé ne soit pas changé sur le spectromètre considéré. Cette solution fait donc partie de la procédure complète d'acquisition de spectres Raman de peintures automobiles recommandée dans le cadre de cette thèse, pour autant que le spectromètre utilisé emploie un système dispersif et un détecteur CCD.

Finalement, la procédure complète d'acquisition de spectres Raman définie précédemment est complétée par une étape de traitement du signal. Cette étape comprend le traitement mathématique des spectres pour enlever d'éventuels rayons cosmiques présents sur les spectres Raman, une interpolation permettant une répartition homogène des points décrivant un spectre, un traitement de ligne de base ainsi qu'une normalisation. L'ensemble des algorithmes utilisés dans le cadre de ce traitement du signal Raman peuvent être modifiés en fonction des applications reposant sur les données Raman. Les choix effectués dans la définition de cette procédure de traitement de données se justifient dans le cadre d'analyses exploratoires permettant une interprétation facilitée en regard des catégories chimiques et des composés présents dans les peintures automobiles analysées. Cela est particulièrement illustré dans le choix d'un traitement de ligne de base utilisant un ajustement polynomial d'ordre important, plutôt qu'un traitement par dérivée du signal (Savitzky-Golay).

Ce traitement de ligne de base n'est justifié que pour faciliter l'interprétation chimique des analyses exploratoires effectuées sur les données Raman. Il est cependant possible qu'un autre traitement du signal soit plus approprié dans le cadre d'une application d'un algorithme de classification supervisé, par exemple. Il est donc primordial de séparer les deux procédures décrites dans cette étude. D'une part, la procédure d'acquisition comprenant la préparation d'échantillon, l'optimisation des paramètres de mesure et les procédures de calibrations des échelles énergétique et d'intensité. D'autre part, les algorithmes de traitements mathématiques du signal qui doivent être réévalués en fonction des différentes applications basées sur les données provenant de la spectroscopie Raman.

14.3 VARIABILITÉ RAMAN INTER-LABORATOIRES

La procédure complète d'acquisition de spectres Raman de peintures automobiles a permis de réduire la variabilité des mesures par la prise en compte de la préparation de l'échantillon et les calibrations nécessaires sur un spectromètre Raman. Cette procédure est ensuite évaluée en fonction de la comparabilité de spectres Raman entre différents spectromètres. Cette étude permet de se prononcer sur la capacité de la procédure à pallier à des problèmes de comparabilité entre des spectromètres Raman.

La comparaison effectuée entre les spectres Raman bruts (uniquement traités mathématiquement pour les besoins des analyses exploratoires) et les spectres calibrés a montré une nette amélioration de la comparabilité lorsqu'une procédure de calibration complète est réalisée. Cette dernière comprend la calibration des échelles énergétique (nombres d'onde) et d'intensité des spectres, réalisée à l'aide des acquisitions effectuées sur les matériaux standards décrits précédemment, permettant de définir des fonctions de correction des spectres Raman.

Un algorithme de transfert (PDS) est appliqué aux données des différents spectromètres Raman, par un sous-ensemble de spectres permettant la construction d'un modèle de transfert des données d'un instrument secondaire, vers un instrument maître (considéré comme référence, et donc ayant subi une calibration complète). Les résultats présentés démontrent la capacité de ce type d'algorithme à améliorer la comparabilité entre laboratoires. Cette méthodologie comporte l'avantage de ne pas réclamer une procédure complète de calibration pour chaque série de mesures et pour chaque instrument. En effet, une fois le modèle construit sur la base d'un instrument calibré, il est possible d'appliquer une fonction de correction, ou de transfert, d'un instrument secondaire vers les données calibrées (instrument maître). Cela permet donc un gain de temps d'analyse pour les instruments secondaires. Néanmoins, cet algorithme requiert un sous-ensemble de spectres représentatifs pour l'ensemble des données à traiter afin de construire le modèle de transfert. Un nombre restreint de données représentatives peuvent suffire à la construction du modèle PDS, mais dans le cadre d'une base de données qui est continuellement alimentée en nouvelles données spectroscopiques, il faudrait réévaluer régulièrement les spectres représentatifs afin de tenir à jour un modèle de transfert.

Dans un cadre forensique où les données sont utilisées avec un minimum de transformation dans la mesure du possible, afin de garantir l'intégrité de la preuve, la procédure complète de calibration est favorisée. La transformation entre le spectre corrigé et le spectre Raman brut est effectivement directement lié à des variations relatives à l'instrument employé (variation de la longueur d'onde laser, variation de la position du réseau de diffraction, etc.) lorsqu'une calibration complète de l'instrument est réalisée. Un algorithme de transfert permet de lier le sous-ensemble de données représentatives entre plusieurs spectromètres considérés, mais il est également soumis à des phénomènes de sur-ajustement sur le sous-ensemble par rapport à l'entièreté des données. L'entier de la procédure d'acquisition comprenant la calibration complète d'un spectromètre Raman pour chaque série d'acquisition est donc préconisée afin de maximiser la comparabilité entre laboratoires. Cela est d'autant plus important que le nombre d'instruments est grand, comme cela est le cas dans l'utilisation d'une base de données internationale alimentée par de nombreux instruments, et utilisée par un nombre encore plus important de laboratoires.

Enfin, l'étude de comparabilité réalisée met également en évidence des différences de résolution spectrale entre les instruments, particulièrement en fonction du réseau de diffraction utilisé. En effet, la résolution spectrale est inversement proportionnelle à la densité du réseau de diffraction, comme l'illustrent le Tableau 5 et la Figure 26. L'instrument possédant un réseau de diffraction caractérisé par une densité de 600 l/mm possède effectivement une plus faible résolution spectrale (nombre d'onde par pixel plus important) que les trois autres spectromètres équipés d'un réseau de diffraction ayant une densité de 1'200 l/mm. Cette différence de résolution implique une perte d'information et donc de définition des pics présents dans le signal Raman. Lors de la comparaison avec des instruments possédant une meilleure résolution spectrale, une interpolation doit être effectuée sur la base de la plus faible résolution afin d'éviter de créer des points non existants. Dans le cadre d'un protocole d'acquisition Raman inter-laboratoires, il serait donc primordial de définir une résolution spectrale minimale, impliquant l'utilisation d'une densité minimale du réseau de diffraction d'un spectromètre Raman dispersif. Une densité de 1'200 l/mm minimum est appropriée dans le cadre d'analyses de peintures et est donc préconisée afin de garantir des spectres de bonne résolution. De plus, cette densité (1'200 l/mm) permet de limiter la variation de la résolution spectrale le long du domaine énergétique (Figure 26), tout en conservant une couverture spectrale importante.

Dans le contexte des nombreuses bases de données Raman de peintures qui voient le jour, tant dans le domaine de l'analyse d'objet d'art (Bell et al., 1997; Ropret et al., 2008; Scherrer et al., 2009) que dans les analyses de peintures en sciences forensiques (Palenik et al., 2011, 2013), cette étude permet de pallier à la problématique de la comparabilité entre spectromètres. Dans le domaine forensique, cela revêt une importance toute particulière, car ces bases de données n'ont pas pour unique but de caractériser des composés purs, mais également de fournir une information opérationnelle liée à des comparaisons de mélanges complexes que sont les peintures automobiles. Cette problématique de la comparabilité entre spectromètres Raman (inter-laboratoires) est d'autant plus importante qu'elle n'a pas encore fait l'objet d'études à ce jour dans le domaine de l'analyse de peintures automobiles en sciences forensiques.

14.4 CARACTÉRISATION DES DONNÉES RAMAN

L'ensemble de l'échantillonnage des peintures automobiles rouges de cette thèse a été analysé selon la procédure d'acquisition comprenant les conclusions découlant des études précédentes, de la préparation de l'échantillon à la calibration complète de l'instrument en passant par l'optimisation des paramètres de mesure. Ces acquisitions par spectroscopie Raman ont été produites par l'utilisation de deux longueurs d'onde laser différentes (488nm et 785nm).

La caractérisation des données obtenues à l'aide des analyses par spectroscopie Raman, pour les deux longueurs d'onde laser considérées, se basent sur la littérature spécialisée en matière d'analyse de peintures ainsi que sur les données à disposition. Il va de soi que ces caractérisations ne sont pas exhaustives et que l'ensemble des signaux présents sur les spectres ne sont pas toujours identifiés et liés à des composés chimiques. Néanmoins, cette étude aura permis de définir les composés, pigments en l'occurrence, rencontrés dans des couches de couleur de systèmes de peintures automobiles rouges. Le pigment le plus représenté dans l'échantillonnage de cette étude est le PR179 (pérylène), qui est caractérisé dans 50% des échantillons, suivis par les pigments PR254 (DPP) et PR170 (NAS) qui sont tous deux présents dans environ 15% des échantillons. En comparaison, selon l'étude de Massonnet & Stoecklein (1999c), le pigment PR254 (DPP) était le plus représenté (42%) dans l'échantillonnage des 59 peintures automobiles de couleur rouge analysées à l'aide de la spectroscopie Raman (1064nm), suivis par les pigments PR104 (inorganique, 25%) et PR170 (NAS, 14%), et sans que le pigment PR179 ne soit caractérisé dans l'échantillonnage en question. Ces différences de proportions peuvent s'expliquer en partie par l'application de nouvelles normes en matière de peinture afin de limiter les émissions de composés organiques volatils (Volatiles Organic Compounds, VOC) appliquées dès 2007 en Europe (European Parliament, 2004). La diminution de la proportion du pigment PR104 peut aussi s'expliquer par la publication de rapports européens sur la forte toxicité de ce pigment (European Chemicals Agency (ECHA), 2013), qui a donc été retiré de la composition des peintures.

L'utilisation d'outils chimiométriques exploratoires (PCA) appliqués aux spectres Raman est d'une grande aide dans la visualisation des données et particulièrement dans la visualisation de leurs structures, comme cela a été démontré dans les études décrites précédemment. Ce type d'analyses exploratoires est d'autant plus pertinent qu'il est possible de lier les structures observées à des classes ou à des composés chimiques, par l'étude des poids relatifs aux nombres d'onde pour chaque composante principale. Les dispersions des points, correspondant aux spectres des différents échantillons dans le nouvel espace défini par les premières composantes principales d'une PCA, rejoignent les observations effectuées par comparaisons visuelles entre tous les spectres de l'échantillonnage. Un outil chimiométrique exploratoire de ce type offre donc la possibilité d'utiliser ces projections afin de visualiser rapidement la structure globale de l'échantillonnage, tout en garantissant un lien chimique par l'étude des poids relatifs aux composantes principales du modèle. La discrimination obtenue par l'étude de la dispersion des points dans ce nouvel espace est plus faible que celle obtenue par comparaison visuelle des spectres, rendant cette dernière primordiale dans une étape de confirmation des liens ou différences établis. Une étape de confirmation par un opérateur expérimenté en spectroscopie reste donc essentielle dans la discrimination d'échantillons de peintures, et les outils chimiométriques ne doivent être considérés que comme des outils facilitant le travail de l'expert, ne le remplaçant en aucun cas.

L'analyse des données de la PCA par clustering hiérarchique (HCA) a permis de confirmer les structures liées aux classes chimiques des pigments caractérisés. La comparaison des dendrogrammes obtenus pour les deux longueurs d'onde laser montre une intra-variabilité plus faible concernant les spectres provenant des acquisitions à l'aide d'un laser à 488nm par rapport au laser à 785nm. En effet, la distance maximale entre spectres (distance euclidienne carrée), au sein d'un même échantillon, est de 0.73 pour les données Raman 488nm, alors qu'elle est de 0.81 pour les données Raman 785nm.

Le pouvoir discriminatoire entre échantillons varie entre 75% (Raman 785nm) et 91% (Raman 488nm) lorsque les spectres sont comparés visuellement. Il n'est plus qu'entre 75% (Raman 785nm) et 85% (Raman 488nm) lorsque les échantillons sont différenciés sur la base de leur dispersion dans les projections des premières composantes principales d'une PCA. Ces pouvoirs discriminatoires de la technique coïncident avec les résultats de l'étude de (Massonnet & Stoecklein, 1999c), qui concluait par un pouvoir discriminatoire compris entre 89% et 97% par des comparaisons visuelles entre spectres Raman (1064nm) de peintures automobiles rouges. Bien que le pouvoir discriminatoire concernant les analyses effectuées avec un laser à 785nm soit bien plus faible que ceux indiqués dans l'étude précitée, il faut prendre en considération l'important groupe d'échantillons présentant une forte fluorescence ayant masqué le signal Raman, qui permet d'expliquer une si grande différence de discrimination entre échantillons. De plus, Buzzini & Suzuki (2015) précisent en effet que les pouvoirs discriminatoires en matière de spectroscopie Raman sont variables et dépendent des longueurs d'onde d'excitation et de leur éventuelles combinaisons.

Cette partie de cette recherche a donc permis de mettre en évidence l'importance du choix de la longueur d'onde laser dans l'analyse de peintures par spectroscopie Raman et la complémentarité offerte par l'utilisation de plusieurs sources laser différentes. Il faut également rappeler que dans le cadre de la création d'une base de données Raman, des spectres provenant d'analyses effectuées à l'aide de différentes longueurs d'onde laser ne peuvent être comparés entre eux qu'avec précaution (Buzzini & Suzuki, 2015). Il est donc nécessaire de constituer des bases de données spécifiques aux longueurs d'onde laser employées.

Finalement, l'étude de la structure des données, concernant les analyses effectuées à l'aide des deux longueurs d'onde laser considérées, n'a pas permis de mettre en évidence une structure liée uniquement à la marque des véhicules à l'origine des systèmes de peintures analysés. Seules les catégories chimiques ressortent des structures observées.

14.5 CARACTÉRISATION DES DONNÉES FTIR

L'échantillonnage de peintures automobiles rouges de cette thèse a été analysé par spectroscopie infrarouge (FTIR) afin de comparer l'apport de la spectroscopie Raman par rapport aux informations apportée par FTIR. Cette dernière est en effet appliquée en routine dans les laboratoires forensiques dans le cadre d'analyses de peintures automobiles et en outre dans la comparaison d'échantillons par l'utilisation de bases de données internationales (EUCAP et PDQ), afin de donner des informations opérationnelles lors d'enquêtes impliquant un véhicule inconnu à rechercher sur la base de traces de peintures.

Cette étude n'explore pas une procédure d'acquisition avec la prise en compte d'une calibration complète de l'instrument comme cela est décrit pour la spectroscopie Raman, cela ne faisant pas partie de l'objet principal de cette thèse.

La caractérisation des données obtenues à l'aide des analyses par spectroscopie infrarouge a permis de définir les composés rencontrés dans les couches de couleur des systèmes de peintures automobiles rouges de l'échantillonnage considéré. Une résine principale de type alkyde iso-phthalique est caractérisée (ALK IPH) dans 37% des échantillons, suivie par une résine de type polyuréthane (PUR) qui est présente dans 24% des échantillons, puis par les résines de type alkyde ortho-phthalique (ALK OPH) et acrylique (ACR) qui sont caractérisées dans 20% des échantillons. Une résine secondaire de type mélamine (MEL) est très majoritairement représentée (80%) dans l'échantillonnage. Du sulfate de baryum (BaSO_4) est présent comme additif dans 7% des échantillons. Finalement, les pigments PR179 (pérylène) et PR254 (DPP) sont caractérisés dans respectivement 39% et 15% des échantillons. A l'aide des données de la spectroscopie Raman (785nm et 488nm), qui s'avèrent plus complètes en matière de caractérisation de pigments, il peut être constaté que 78% des échantillons présentant le pigment PR179 sont également caractérisés par FTIR. De même, 89% des échantillons présentant le pigment PR254 lors des analyses Raman sont aussi caractérisés par FTIR.

En comparaison, selon la thèse de Massonnet (1996), les résines principales de type alkyde iso-phthalique (ALK IPH) étaient également les plus représentées (48%) dans la couche de couleur d'un échantillonnage de 123 peintures automobiles de couleur grise, suivie par des résines de type alkyde ortho-phthalique (ALK OPH) et acrylique (ACR) représentant 20% de l'échantillonnage, et finalement les résines de type polyuréthane (PUR) dans 11% des échantillons. Les proportions des types de résines relevées dans cette recherche coïncident donc majoritairement avec la littérature spécialisée dans l'analyse spectroscopique de peintures automobiles, bien que les groupes de couleurs considérés (rouge et grise) ne soient pas identiques. On remarque cependant une augmentation de la proportion des résines polyuréthane (PUR) dans l'échantillonnage de cette thèse. Concernant la caractérisation en pigments par FTIR, l'étude de Massonnet & Stoecklein (1999a) présentait une proportion majoritaire du pigment PR254 (DPP), présent dans 36% des couches de couleur de 59 peintures automobiles rouges analysées. Suivent ensuite les pigments PR177 (anthraquinone) et PR38 (disazo) caractérisés dans 20% des échantillons, puis le pigment PR170 (NAS) dans 14% des échantillons. A l'aide des données de la spectroscopie Raman (1064nm) sur les mêmes échantillons (Massonnet & Stoecklein, 1999c), il peut être constaté que 84% des échantillons présentant le pigment PR254 lors des analyses Raman sont aussi caractérisés par FTIR. Cela rejoint également les constatations faites sur les données de cette thèse.

L'utilisation d'outils chimiométriques exploratoires (PCA) appliqués aux spectres infrarouge a montré son efficacité, tout comme pour les spectres Raman, dans la visualisation des données et particulièrement dans la visualisation de leurs structures. Ces structures observées sont en outre également liées aux différentes classes chimiques présentes dans l'échantillonnage, comme l'a démontré l'étude des poids des premières composantes par rapport aux variables de départ (nombres d'onde). Les constatations de différents groupes d'échantillons effectuées sur la base de la dispersion des points dans le nouvel espace créé par les sept premières composantes principales coïncident avec les comparaisons visuelles de tous les spectres de l'échantillonnage. Cela confirme, comme cela fut le cas pour les données de la spectroscopie Raman, qu'une analyse en composantes principales de spectres infrarouges est un outil particulièrement pertinent afin de visualiser facilement la structure globale de nombreuses données, tout en permettant de la lier à la réalité chimique des différences entre échantillons. Cependant, une étape de confirmation par un opérateur expérimenté en spectroscopie reste toujours essentielle dans la classification d'échantillons de peintures.

L'analyse des données de la PCA par clustering hiérarchique (HCA) a permis de confirmer les structures liées aux classes chimiques des résines, additifs et pigments caractérisés. La comparaison des dendrogrammes obtenus pour la spectroscopie Raman à celui découlant des données infrarouges montre une intra-variabilité plus faible concernant les spectres provenant des acquisitions par FTIR par rapport à la spectroscopie Raman. En effet, la distance maximale entre spectres (distance euclidienne carrée) au sein d'un même échantillon, est comprise entre 0.73 et 0.81 pour les données Raman (785nm et 488nm), alors qu'elle est de 0.41 pour les données infrarouges.

Le pouvoir discriminatoire entre échantillons est d'environ 99% lorsque les spectres sont comparés visuellement ou sur la base de leur dispersion dans les projections des premières composantes principales de la PCA. Ce pouvoir discriminatoire de la technique coïncide avec les résultats de l'étude de Massonnet & Stoecklein (1999a), qui concluait par un pouvoir discriminatoire compris entre 0.95% et 100% par des comparaisons visuelles entre spectres FTIR de couches de couleur de peintures automobiles rouges. De plus, cela concorde également avec une autre étude portant sur un nombre plus important d'échantillons de peintures automobiles (Massonnet, 1996), qui concluait par un pouvoir discriminatoire de 96% lorsque seule la couche de couleur (grise) était prise en considération.

Le traitement mathématique du signal employé lors de cette étude, comprenant une interpolation, un traitement de ligne de base et une normalisation, s'est révélé primordial dans l'étude de la structure des données par des outils chimiométriques exploratoires. Cela est particulièrement démontré par le traitement de ligne de base qui permet de visualiser les structures liées aux catégories chimiques présentes, alors que les données brutes ne le permettaient pas.

Cette problématique du traitement du signal a également montré son importance par l'étude de requêtes effectuées sur une base de données d'EUCAP, avec ou sans prétraitement des spectres infrarouges. Les traitements du signal ont été appliqués autant sur les spectres acquis sur le spectromètre infrarouge de l'Ecole des Sciences Criminelles, que sur l'entièreté de la base de données d'EUCAP considérée. Les résultats de cette étude ont démontré que lorsqu'un spectre n'est pas prétraité, son échantillon correspondant dans la base de données peut apparaître bien au-delà de la 10^e place de la liste des correspondances (hit list), et pour six échantillons au-delà de la 100^e position (Tableau 34). Le prétraitement proposé permet d'améliorer drastiquement les résultats de requêtes en plaçant l'ensemble des échantillons correspondant dans les 5 premières positions de la liste des correspondances, à l'exception de deux échantillons.

Cela soulève également la question des prétraitements propriétaires sur le logiciel commercial préconisé pour l'emploi des bases de données EUCAP, KnowItAll de Bio-Rad (version 17.2.125.0), qui fournit une fonction "Correction optimisée" qui ne permet pas d'atteindre les performances des prétraitements proposés dans cette thèse et qui fonctionne sur une optimisation basée sur le fait que le spectre de la requête se trouve nécessairement dans la base de données consultée. Or, cela n'est pas obligatoirement le cas, et tout particulièrement pour des bases de données non exhaustives comme celles développées dans le cadre d'EUCAP ou de PDQ. Ce type d'algorithme pourrait ainsi mener un à taux de faux positifs plus important et donc potentiellement donner de mauvaises informations dans un contexte opérationnel.

Tout comme lors de l'étude inter-laboratoires menées sur des données Raman produites par différents instruments, l'application d'un algorithme de transfert de type PDS a été évalué. Le modèle de transfert de l'instrument de l'ESC vers l'instrument d'EUCAP est ainsi créé par un algorithme PDS. Ce modèle a permis ensuite d'appliquer une fonction de correction à l'ensemble des spectres de l'ESC pour l'échantillonnage considéré. Les résultats des requêtes obtenus après l'application de cette fonction de correction montrent une amélioration par rapport aux spectres bruts. En effets, les requêtes prenant en considération les spectres non corrigés placent 6 échantillons au-delà de la 4^e position, alors que les requêtes des spectres corrigés par l'application d'un algorithme de transfert placent l'ensemble des échantillons entre la première et la seconde place de la liste des correspondances (Tableau 36). Ces résultats sont néanmoins à relativiser en fonction de ce qui est obtenu respectivement par la fonction de "Correction optimisée" de Bio-Rad, et par les prétraitements proposés dans cette recherche. En effet, ces deux types de corrections permettent déjà une amélioration des résultats des requêtes dans les listes de correspondances, du même ordre que ceux obtenus après correction par l'algorithme de transfert. La correction PDS permet cependant d'augmenter l'indice de qualité de la correspondance (Hit Quality Index) par rapport aux requêtes effectuées avec les prétraitements de cette étude, tout comme la fonction de Bio-Rad. Cela indique une meilleure corrélation obtenue entre les spectres provenant des deux instruments (pour les mêmes échantillons correspondant) après l'application de PDS ou de la fonction optimisée de Bio-Rad. Néanmoins, il faut noter que l'algorithme de Bio-Rad augmente la corrélation obtenue, non seulement entre mêmes échantillons, mais également entre échantillons différents. Cela est dû au fonctionnement de l'algorithme, selon ce qui est décrit dans le logiciel, qui modifie les spectres de requêtes afin de les faire correspondre le plus possible aux spectres de la base de données considérée. Ainsi, le type d'algorithme de "Correction optimisée" n'est pas préconisé dans l'utilisation des bases de données d'EUCAP dans un cadre forensique, afin de limiter ces effets de sur-ajustement augmentant le taux de faux positifs, ainsi qu'augmentant artificiellement la corrélation entre échantillons différents (diminution de l'inter-variabilité). Finalement, il peut être remarqué que seul l'échantillon "BKA_003" du sous-ensemble décrit précédemment, se présente à la seconde position de la liste des correspondances des requêtes, lorsque les spectres sont traités à l'aide des prétraitements proposés dans cette recherche. Cet échantillon est en effet confondu avec l'échantillon "BKA_005" qui occupe la première place de la liste des correspondances, dans ces situations. Or, ces deux échantillons sont les seuls du sous-ensemble présentant une correspondance des propriétés suivantes : marque, année et code couleur (Ford, 2009, Sangria Red).

L'application de ce type de modèle de transfert (PDS) comporte des limitations. Les principales limitations sont la représentativité des échantillons sélectionnés pour la construction des modèles de transfert entre instruments variant avec l'alimentation de la base de données, ainsi que la multiplication des modèles de transfert en fonction du nombre d'instruments participant aux bases de données (pour l'approvisionnement ainsi que pour l'utilisation des bases de données). De ce fait, la combinaison d'une procédure d'acquisition comprenant la calibration complète d'un spectromètre infrarouge, ainsi que des prétraitements appropriés, est préférée à l'application de ce type d'algorithme de transfert dans le cadre de bases de données infrarouges de peintures automobiles. Le rapport entre la complexité combinée aux limitations d'application de ce type d'algorithme, et le gain de comparabilité entre instruments n'est effectivement pas favorable à cette correction de transfert.

Finalement, l'ensemble des analyses exploratoires des données FTIR des peintures automobiles rouges de cette recherche a permis de mettre en évidence une structure des données en fonction de la combinaison des propriétés : marque + code couleur + période de production (± 1 an). En effet, les discriminations entre échantillons sur la base des comparaisons visuelles ainsi qu'à l'aide d'analyses en composantes principales, mette en exergue une non-différenciation majoritairement concernant des échantillons partageant cette combinaison de propriétés (quatre paires d'échantillons sur les six paires indifférenciées).

A la suite de ce qui a été étudié entre les données provenant des spectroscopies Raman et infrarouge, une comparaison entre les deux types d'informations peut être discutée. La discrimination entre échantillons, produite par comparaisons visuelles des spectres ou par l'intermédiaire des observations des projections des analyses en composantes principales, est plus importante lorsque l'on considère les analyses FTIR des peintures automobiles rouges de l'échantillonnage de cette thèse. La spectroscopie Raman, bien que moins discriminante, permet d'apporter une information chimique différente et complémentaire à celle présente dans les spectres infrarouges des mêmes peintures. La spectroscopie infrarouge permet de caractériser les échantillons en fonction des résines, additifs, certains pigments et combinaisons de ces derniers. La spectroscopie Raman permet, quant à elle, de caractériser principalement les peintures analysées en fonction des pigments et leurs combinaisons entrant dans la composition des échantillons. Cette différence de caractérisation démontre le caractère complémentaire de ces deux types de spectroscopies. De plus, la caractérisation de certains pigments étant possible d'ores et déjà par FTIR, cela explique en partie pourquoi ce type d'analyse est plus discriminant que la spectroscopie Raman seule. L'apport de la spectroscopie Raman dans la discrimination d'échantillons de peintures automobiles est donc restreinte par rapport à la spectroscopie infrarouge, mais elle permet d'apporter une information complémentaire non négligeable, qui peut être utilisée en combinaison de la spectroscopie IR.

14.6 APPLICATION D'UN OUTIL MULTI-BLOCS

Les considérations concernant la complémentarité des spectroscopies infrarouges et Raman, tant du point de vue des principes physiques les régissant, que du point de vue des caractérisations chimiques en découlant, ont abouti à proposer une combinaison de ces deux types d'information. Pour la première fois dans l'analyse de peintures en science forensique, un algorithme d'analyse exploratoire permettant la combinaison de plusieurs types de données (CCSWA) a été étudié sur les résultats d'analyses spectroscopiques de peintures automobiles.

L'ensemble de l'échantillonnage de peintures automobiles rouges de cette thèse a été analysé à l'aide des spectroscopies Raman (488nm et 785nm) et infrarouges (FTIR). Seule la couche de couleur des systèmes de peinture des échantillons a été considérée dans ce cadre. Les procédures d'acquisitions, de calibrations et de prétraitement des données correspondent à ce qui a été décrit de façon détaillée dans les parties spécifiques aux spectroscopies Raman et FTIR. La totalité des données regroupant les spectres Raman (488nm et 785nm) et infrarouges est résumée en une seule matrice globale, représentant 5'954 variables pour 270 spectres (5 répliques par échantillon). Trois blocs de données sont distinguables au sein de cette matrice, en fonction des techniques desquelles elles sont issues (FTIR : 2'052 variables, Raman 488nm : 2'101 variables, Raman 785nm : 1'801 variables).

Cette étude a permis de confirmer la possibilité de combiner les informations chimiques de différentes techniques spectroscopiques de peintures automobiles. La structure commune mise en évidence par un algorithme multi-blocs permet de visualiser rapidement la structure globale des données, en garantissant des liens entre cette structure et les informations chimiques par l'étude des poids des composantes communes pour chacun des blocs considérés. Les configurations des spectres dans le nouvel espace créé par le modèle multi-blocs correspond en outre avec la combinaison des caractérisations chimiques découlant des interprétations visuelles des spectres. Cette combinaison de données spectroscopiques en une seule analyse exploratoire est innovante par rapport à ce qui est pratiqué dans l'analyse de peinture en science forensique. En effet, il est souvent question de combiner la spectroscopie Raman à la spectroscopie IR, que cela soit dans l'analyse de peintures en spray (Buzzini & Massonnet, 2004a; Muehlethaler et al., 2014a), de peintures architecturales (Bell et al., 2005c; Muehlethaler et al., 2011), ou dans l'analyse de peintures automobiles (Massonnet & Stoecklein, 1999c, 1999a; Suzuki, 2014; Zięba-Palus & Borusiewicz, 2006; Zięba-Palus & Trzcińska, 2013). Cependant, ces études combinent les conclusions des analyses individuelles afin de mettre en avant la complémentarité des techniques spectroscopique, sans qu'aucune n'ait encore appliqué une réelle combinaison des données en une seule analyse exploratoire permettant une visualisation de la structure globale des données.

L'application d'un algorithme multi-blocs (CCSWA) a été étudié, dans une première phase, pour la combinaison des données provenant des analyses par spectroscopie Raman uniquement, comprenant les deux longueurs d'onde laser utilisées (488nm et 785nm). Cela a permis de mettre en évidence une structure commune entre ces deux blocs, sous la forme de projections dans un nouvel espace créé par des composantes communes. L'étude de la variance expliquée par les composantes communes pour chacun des blocs permet en outre de montrer les différences d'apport des deux blocs à cette structure globale. Le bloc de données correspondant à l'utilisation d'un laser à 785nm est effectivement moins représenté par les premières composantes communes en comparaison du bloc Raman 488nm. Ceci reflète un groupe important d'échantillons pour lesquels une forte fluorescence masquait le signal Raman avec une longueur d'onde d'excitation de 785nm.

L'observation des dispersions des spectres selon les projections en fonction des sept premières composantes communes du modèle CCSWA a permis de mettre en évidence des groupes d'échantillons dont la structure correspond à la combinaison des caractérisations chimiques effectuées sur les blocs individuels. Cette structure a été confirmée par l'étude des poids des composantes communes en fonction des pics caractéristiques des familles chimiques considérées. La discrimination apportée par l'observation des dispersions dans ce nouvel espace commun est du même ordre de grandeur que celle apportée par l'observation des analyses exploratoires du bloc Raman 488nm seul (pouvoir discriminatoire d'environ 85%). Cependant, la structure combinée par CCSWA permet de visualiser les combinaisons de caractérisations des données selon les deux longueurs d'onde laser, correspondant à un nombre de groupes d'échantillons plus important que les techniques individuelles.

L'apport bien que limité du bloc de données Raman 785nm démontre la possibilité de combiner plusieurs longueurs d'onde d'excitation Raman afin d'en analyser une structure commune liée aux informations chimiques, à l'aide d'un outil multi-blocs d'analyse exploratoire. La considération du bloc de données provenant des analyses Raman à l'aide d'un laser à 785nm a permis de montrer que l'absence de pics dans le signal est une caractéristique en soi dans la discrimination entre les échantillons de peintures. A titre d'exemple, des échantillons présentant un fort signal de fluorescence avec un laser à 785nm et un signal défini par de nombreuses bandes avec un laser à 488nm, peuvent être distingués des échantillons présentant un signal de fluorescence sous les deux longueurs d'onde laser.

Dans une deuxième phase, l'algorithme multi-blocs est appliqué à l'ensemble des données spectroscopiques, comprenant les trois blocs de données (FTIR, Raman 488nm et Raman 785nm). L'étude de la variance expliquée par les composantes communes pour chacun des trois blocs a permis une nouvelle fois de donner une indication sur la technique participant le moins à la structure commune mise en évidence, en l'occurrence la spectroscopie Raman à l'aide d'un laser à 785nm. L'observation des dispersions des spectres selon les projections en fonction des sept premières composantes communes du modèle CCSWA a permis de mettre en évidence 51 groupes d'échantillons différenciés (sur les 54 échantillons de cette étude). De plus, les seuls échantillons indifférenciés représentent trois couples d'échantillons partageant la combinaison de propriétés suivantes : véhicules de même marque, code couleur et période de production (± 1 an) (Tableau 43).

Dans une troisième phase, l'algorithme CCSWA est appliqué uniquement aux blocs de données FTIR et Raman 488nm, sur la base des considérations relatives au bloc de données Raman 785nm décrites précédemment. Les mêmes couples d'échantillons sont indifférenciés par l'observation des dispersions dans l'espace créé par l'algorithme multi-blocs. Ces échantillons partagent encore une fois la combinaison de propriété : marque + code couleur + année de production (Tableau 46). Le pouvoir discriminatoire apporté par ces observations correspond ainsi à ce qui était obtenu avec la combinaison des trois blocs de données spectroscopiques (DP = 99.8%). Ces résultats confirment l'apport limité d'information du bloc Raman 785nm à la structure commune, lié à une forte fluorescence présente dans un grand groupe d'échantillons. L'étude des dendrogrammes des analyses exploratoires par clustering hiérarchique (HCA) démontre les structures globales des données liées aux caractérisations chimiques des pigments, résines et additifs présents dans les échantillons analysés. De plus, ces analyses permettent d'évaluer l'intra-variabilité qui s'avère plus faible lors de la combinaison des données par l'algorithme multi-blocs que celle observée sur les blocs de données séparés.

L'application de cet algorithme exploratoire multi-blocs permet en outre l'étude de l'apport de chacun des blocs de données à la structure globale commune. Il est dès lors possible de définir les techniques (ou blocs) participant le moins à cette structure, par l'étude de la variance totale exprimée dans les composantes communes pour chaque bloc. Ces méthodes analytiques détectées, il est possible de sélectionner l'une ou l'autre afin d'appliquer un ensemble de techniques les plus pertinentes afin de décrire une structure globale.

La confrontation des deux types de spectroscopie montre une discrimination entre échantillons de peintures plus faible concernant la spectroscopie Raman, par rapport à ce qu'il est possible d'obtenir avec les analyses provenant de la spectroscopie infrarouge. Ceci est valable tant par comparaisons visuelles de tous les spectres, que par l'étude des dispersions des spectres dans les projections créées par analyses en composantes principales (PCA). Cette prépondérance de la spectroscopie infrarouge par rapport à la spectroscopie Raman dans la discrimination d'échantillons de peintures rejoint les conclusions d'études portant sur l'analyse de peintures par spectroscopies Raman et FTIR (Buzzini & Massonnet, 2004a; Massonnet & Stoecklein, 1999c, 1999a; Muehlethaler et al., 2011).

Or, la combinaison des données par l'application d'un outil multi-blocs permet une meilleure compréhension de la structure globale, mais également une discrimination plus importante entre échantillons, par rapport aux analyses indépendantes. Cela est autant démontré par les observations des dispersions des spectres dans les espaces créés par PCA ou par CCSWA, que par l'application de classifications supervisées (SVM) sur la base de ces mêmes projections (Tableau 48).

Le pouvoir discriminatoire associé à l'observation des dispersions des échantillons dans l'espace produit par CCSWA est effectivement proche de 100% (DP=99.8%). Cette discrimination est plus importante que celle obtenue sur la base uniquement des données Raman combinées (DP=85%), de même que les données apportées par le bloc Raman 785nm (DP=75%), ou par le bloc de données Raman 488nm (DP=85-91%). Ce pouvoir discriminatoire reste néanmoins du même ordre de grandeur que ce qui est obtenu par l'analyse des données de la spectroscopie infrarouge seule (DP=99.7%).

Cependant, l'ensemble des analyses multi-blocs exploratoires a permis de mettre en évidence une structure liée à la combinaison des propriétés : marque + code couleur + période de production (± 1 an). En effet, les seuls échantillons indifférenciés par l'observation de leur dispersion dans le nouvel espace créé par CCSWA représentent trois paires d'échantillons partageant cette combinaison de propriétés. Cela rejoint les conclusions de Massonnet (1996) qui avait relevé lors de son étude, que les quatre paires d'échantillons indifférenciés à la suite de sa procédure, partageaient également la combinaison de propriétés : marque + code couleur + année (± 1 an). Néanmoins, la discrimination de l'étude précitée était liée à l'application d'une séquence analytique comprenant la microscopie, MSP et FTIR et qui plus est sur les quatre couches des systèmes de peintures automobiles. D'autres études traitant de l'analyse de peintures automobiles font par ailleurs aussi mention de cette combinaison de propriétés (marque, couleur et année) entre échantillons indifférenciés par l'analyse du système de peinture automobile complet (Edmondstone et al., 2004; Gothard, 1976; Ryland & Kopec, 1979).

L'analyse des projections multi-blocs appliquée dans cette thèse permet ainsi d'obtenir un même degré de discrimination que celui obtenu avec l'analyse d'un système entier de peinture automobile, mais en considérant uniquement la couche de couleur analysée à l'aide des deux techniques spectroscopiques (FTIR et Raman).

14.7 NIVEAUX DES LIENS ENTRE PEINTURES AUTOMOBILES

L'ensemble des analyses exploratoires et des comparaisons visuelles, réalisées sur les données spectroscopiques des peintures automobiles de cette thèse, n'a pas permis de mettre en évidence une structure des données liée uniquement à la marque des véhicules correspondant. Il faut néanmoins préciser que seule la couche de couleur est prise en considération dans cette recherche, alors que l'ensemble des couches des systèmes de peinture sont employés dans les bases de données internationales.

Le fonctionnement de la base de données européenne de peintures automobiles (EUCAP), ainsi que ses tests de compétences associés présupposent un lien chimique (par les spectres infrarouges des peintures analysées) entre des mises en peintures provenant d'une même marque de véhicule. Selon EUCAP, il est ainsi possible de fournir aux enquêteurs une liste de marques potentielles correspondant à une trace de peinture relevée sur les lieux d'un accident.

Son équivalent américain, PDQ, est construit selon une hypothèse différente, présupposant un lien chimique entre mises en peintures de véhicules ayant été produits dans la même usine d'assemblage durant la même période (Buckle et al., 1997b; Edmondstone et al., 2004; Wright, 2012).

Les informations relatives aux usines de production des différents véhicules, dont la peinture a été analysée dans le cadre de cette recherche, ne sont pas connues pour l'ensemble des échantillons considérés. En effet, seuls les échantillons prélevés directement sur les véhicules (carrosseries et casses de la région lémanique, notés "DL_OXX" selon la nomenclature employée) peuvent être associés à une usine de production en fonction de la codification présente dans le numéro de châssis pour la plupart des voitures considérées (selon la norme ISO 3779:2009, 2009). Un lien potentiel entre les informations chimiques (spectroscopiques) et une usine d'assemblage automobile n'a donc pas pu être étudié sur les données à disposition.

Les analyses infrarouges et multi-blocs (combinant les données infrarouges et Raman) montrent néanmoins que les seuls échantillons non différenciés partagent la combinaison de propriétés suivantes : marque, code couleur et période de production. En effet, les trois couples d'échantillons présentés dans le Tableau 50 ne sont pas différenciés.

Tableau 50 : Propriétés des trois couples d'échantillons indifférenciés par les analyses exploratoires de l'échantillonnage, sur les données provenant des analyses Raman et FTIR.

NOM ÉCHANTILLON	MARQUE	MODÈLE	ANNÉE	CODE COULEUR	USINE DE PRODUCTION
BKA_003	Ford	?	2009	8RQ/Sangria Red	Ford USA (USA)
BKA_005	Ford	?	2009	8RQ/Sangria Red	Ford USA (USA)
DL_001	Alfa Romeo	147	2003	130/Alfa Red	Pomigliano d'Arco (I)
DL_003	Alfa Romeo	156	2002	130/Alfa Red	Pomigliano d'Arco (I)
DL_015	VW	Passat	1999	LB3Y/Colorado Red	Emden (D)
INCC_008	VW	Golf	1998	LB3Y/Colorago Red	Inconnue

Cependant, trois autres paires d'échantillons partagent également cette combinaison de propriétés au sein de l'échantillonnage, tout en étant différenciés par la combinaison des analyses spectroscopiques (Tableau 51).

Tableau 51 : Propriétés des couples d'échantillons partageant la même marque et le même code couleur, mais différenciés par les analyses spectroscopiques.

NOM ÉCHANTILLON	MARQUE	MODÈLE	ANNÉE	CODE COULEUR	USINE DE PRODUCTION
BKA_017	Renault	Mégane	2000	B76/Rouge de Feu	Inconnue
DL_019	Renault	Laguna	2002	B76/Rouge de Feu	Sandouville (F)
BKA_022	Skoda	Felicia, Octavia	2003	9885/HotChilli Red	Inconnue
INCC_010	Skoda	Octavia	2002	9885/HotChilli Red	Inconnue
INCC_005	VW	Passat	1989	9321/Rot	Inconnue
INCC_009	VW	Golf	1989	9321/Rot	Inconnue

Or, il se peut que des différences entre usines d'assemblages permettent d'expliquer les distinctions chimiques observées sur ces derniers échantillons. Il n'est donc pas exclu que la combinaison d'information entre marque, code couleur, période de production et usine d'assemblage puisse permettre d'effectuer des liens entre véhicules sur la base des analyses spectroscopiques de leurs mises en peinture.

Pour autant, l'étude de différents niveaux de liens entre échantillons est rendue d'autant plus difficile que la mondialisation implique une complexité croissante de l'origine des mises en peintures de véhicules. En effet, une marque de véhicules peut être liée à d'autres par l'intermédiaire de grands groupes automobiles, ainsi qu'à travers des partenariats entre les groupes automobiles, comme l'atteste la Figure 200 qui résume la complexité du marché automobile. Une usine d'assemblage peut donc rassembler une variété de marques différentes sur le même site de production. A titre d'exemple, l'usine "SEVEL nord" du groupe automobile PSA, à Hordain en France, réunit la production de véhicules de marques Peugeot, Citroën, mais aussi Fiat (jusqu'en 2016) et Toyota. De plus, les fournisseurs de peintures et de matières premières servant à la mise en peinture de véhicules peuvent potentiellement approvisionner différentes marques des mêmes produits, ou encore changer la formulation d'une mise en peinture d'une ligne de production à une autre.

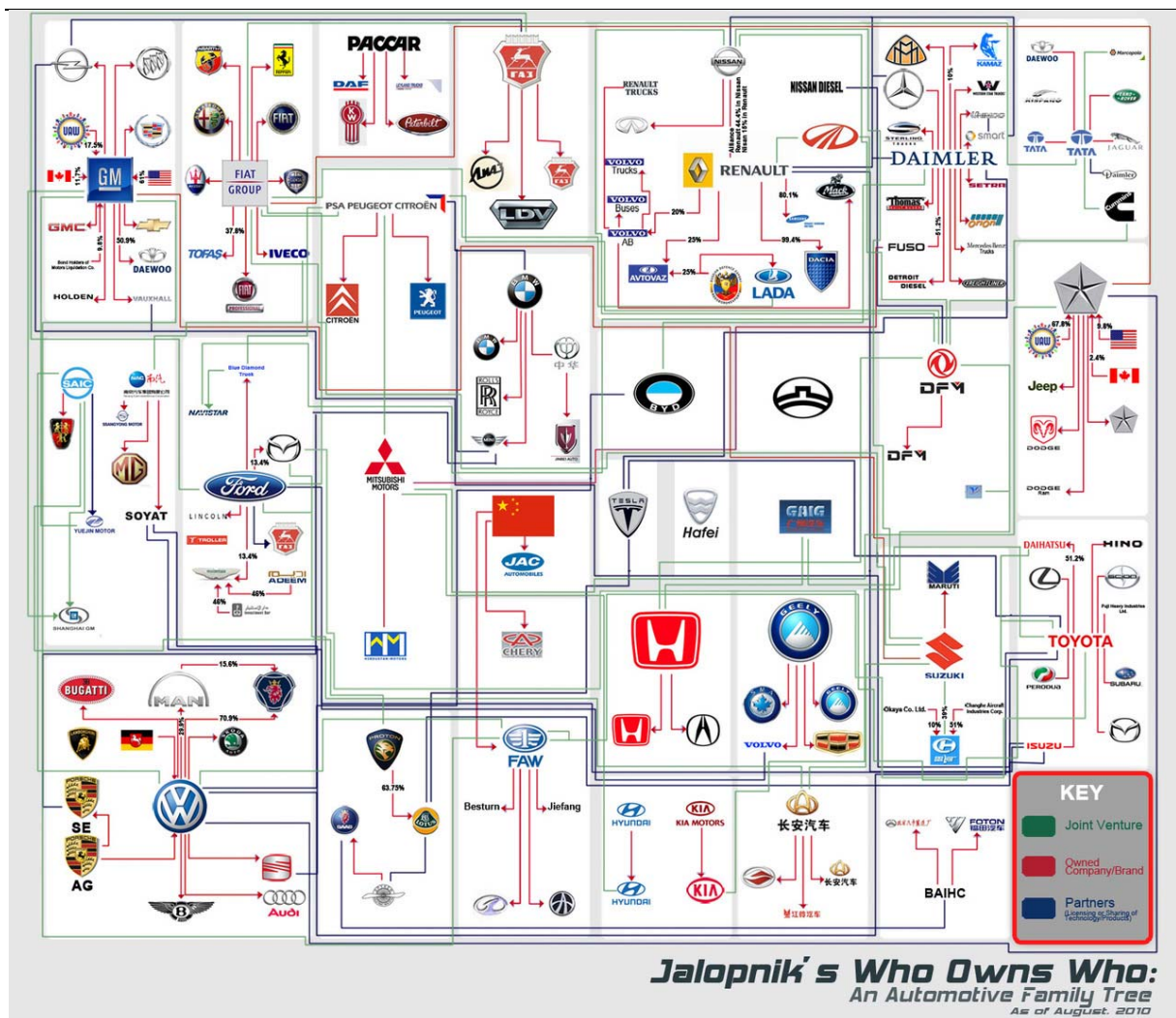


Figure 200 : Représentation graphique des liens entre constructeurs automobiles (Wert, 2010).

La complexité du marché automobile mondiale décrite précédemment rend la tâche difficile aux criminalistes dans l'étude des liens chimiques associés aux structures du marché. Les niveaux de liens ont une grande importance à un niveau opérationnel, tel que dans le cadre de l'utilisation de bases de données internationales (EUCAP, PDQ) car ils permettent de donner une information pertinente aux enquêteurs quant à un véhicule suspect à rechercher. Effectivement, il est primordial de connaître le niveau de lien qu'une analyse chimique permet d'apporter aux enquêteurs, afin de leur transmettre une information utile à l'enquête. Dans ce cadre il s'agit de savoir si une correspondance avec un échantillon, par une requête dans les bases de données internationales, permet de donner une information sur la marque du véhicule inconnu, sur la marque et le modèle, voire uniquement à la combinaison de la marque, le modèle, le code couleur, l'année et l'usine de production.

Cette problématique des niveaux de liens est essentielle aux bases de données internationales, afin d'en évaluer les limites d'utilisation. Une étude axée sur cette problématique permettrait de déterminer le type d'information qu'il est possible de transmettre aux enquêteurs dans un cadre opérationnel, en fonction par exemple d'un minimum de nombre de couches du système de peinture et leur type (vernis, couleur, apprêt, accrochage) permettant d'atteindre certains niveaux de liens, sur la base des analyses spectroscopiques, tout en précisant les performances et limitations des modèles de comparaison employés.

Cette question des niveaux de liens est non seulement importante pour une utilisation opérationnelle des informations chimiques, mais également dans un contexte évaluatif. Les conclusions d'analyses en science forensique font en effet l'objet d'une interprétation de la valeur des résultats mis en exergue. Il s'agit le plus souvent de se prononcer sur la valeur de résultats comparatifs entre une trace et une source potentielle à l'origine de celle-ci par une action criminelle ou délictueuse. Pour ce faire, un modèle bayésien probabiliste est un outil de choix permettant la prise en considération des résultats sous le regard de paires d'hypothèses alternatives expliquant ces comparaisons analytiques. Ce cadre bayésien permet de se prononcer autant sur les chances d'observer des résultats en fonction de différentes sources qu'en fonction d'une activité. Les considérations détaillées de l'interprétation bayésienne appliquée à l'analyse de peintures en science forensique ne sont pas l'objet de ce présent chapitre, mais peuvent être approfondies dans la littérature spécialisée (Martyna et al., 2015b; Massonnet et al., 2014; Michalska et al., 2015b; Willis et al., 2001). Dans le contexte d'analyses de peintures à un niveau de source, il s'agit le plus souvent d'évaluer la probabilité d'observer une comparaison analytique si la peinture de comparaison est bien à l'origine d'une trace, par rapport à la probabilité d'observer ces mêmes résultats si une autre peinture est à l'origine de la trace considérée (Massonnet et al., 2014). Lors de l'évaluation de ces probabilités, il est essentiel de connaître la population pertinente. On entend par cela, la population au sein de laquelle il est pertinent d'évaluer la fréquence d'apparition des caractéristiques mises en évidence lors des analyses. Cela permet de se prononcer sur la probabilité d'observer des résultats analytiques si une autre peinture est à l'origine de la trace, et plus précisément, une autre peinture possédant un certain ensemble de caractéristiques : par exemple, une autre peinture rouge provenant d'un véhicule d'une certaine marque, etc., en fonction des informations d'enquête ou de l'hypothèse de la défense. Une connaissance plus approfondie sur ces niveaux de liens entre les informations chimiques et les informations des véhicules permettrait ainsi une meilleure interprétation des résultats analytiques dans un contexte évaluatif. Il serait dès lors possible de pouvoir répondre plus précisément à la question de la valeur à accorder aux résultats des analyses chimiques. Les résultats obtenus lors de cette thèse supportent l'hypothèse selon laquelle les informations spectroscopiques (Raman et FTIR) d'analyses de la couche de couleur de peintures automobiles sont liées à la combinaison de propriétés : marque + code couleur + année de production (± 1 an). L'ajout de l'information d'usine de production à cette combinaison de propriétés n'a pas pu être démontrée ni rejetée. Par ailleurs, un niveau de lien lié uniquement à la marque des véhicules à l'origine des mises en peintures analysées n'a pas été mis en évidence pour l'échantillonnage considéré, tout en précisant encore une fois que seule la couche de couleur des systèmes de peintures a été analysée dans ce cadre.

14.8 APPLICATION À DES TRACES

L'ensemble de ces travaux de recherche, de l'optimisation de la variabilité du signal Raman, à l'étude combinée à la spectroscopie infrarouge, en passant par l'application de procédures visant à optimiser la comparabilité inter-laboratoires, s'est fondé sur des échantillons représentant des systèmes de peintures automobiles complets, desquels seule la couche de couleur a été analysée. Or, comme cela a été relevé précédemment, les traces rencontrées sur des scènes d'accident de la route peuvent se trouver sous la forme de traces glissées (abrasions) et non sous la forme d'un éclat couvrant l'ensemble des couches d'un système de peinture. Dès lors, les couches superficielles (vernis, lorsqu'il est présent, et couche de couleur) sont plus susceptibles d'être transférées sous forme d'abrasion, où le vernis seul et/ou un mélange entre vernis et couche de couleur et/ou la couche de couleur seule, peuvent se retrouver sur la surface investiguée (le véhicule victime de l'accident, par exemple). Ces aspects n'ont pas été traités dans cette étude, mais les procédures exposées et les outils chimométriques employés ne sont pas limités à l'application sur des éclats de peintures comportant les systèmes complets.

Dans le cas où une peinture sans vernis produirait une trace, celle-ci pourrait être récoltée sur la surface-support investiguée, soit en prélevant l'ensemble trace et support à l'aide d'un scalpel, soit en coupant une pièce de carrosserie afin de prélever la trace et son support si cela s'avère indispensable, permettant de récolter ainsi l'ensemble du système de peinture-support + la trace. Dans le cas où il ne serait pas possible de prélever l'ensemble du système de peinture-support (afin de préserver l'intégrité du véhicule, par exemple), un prélèvement superficiel au scalpel comprenant la trace et une partie du système de peinture-support pourrait être effectué (Figure 201).

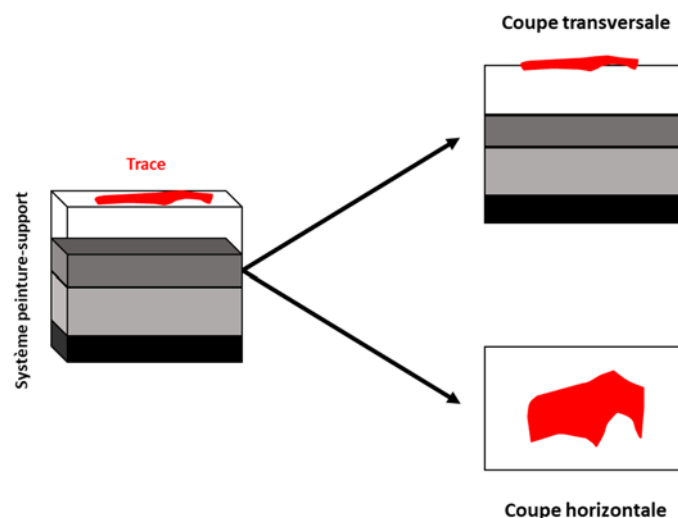


Figure 201 : Schématisation d'un système de peinture-support (véhicule victime d'un accident) et la trace laissée à sa surface par le véhicule auteur (en rouge). Les schémas présentés sur la partie droite de la figure illustrent le résultat d'une coupe transversale (en haut) et le résultat d'une coupe horizontale (en bas).

Pour autant que l'échantillon soit de taille suffisante (de l'ordre de quelques millimètres afin de faciliter les manipulations), son inclusion suivie par un polissage ne devrait pas changer de ce qui a été exposé dans cette thèse. De même pour les analyses Raman, car le spectromètre est couplé à un microscope dont l'objectif peut atteindre un grossissement de 100x permettant la focalisation du rayonnement sur une région de l'ordre de quelques microns (poire d'interaction d'environ 7 μ m, selon le Tableau 3). En fonction de la taille et de l'épaisseur de la trace à analyser, il se peut qu'il ne soit pas possible d'analyser cette dernière par FTIR à l'aide de coupes transversales microtomiques (5 μ m) comme cela a été fait sur l'échantillonnage de cette thèse.

Dans un tel cas, si l'épaisseur de la trace est comprise entre 5 μ m et 10 μ m, il s'agira d'analyser la trace non plus par coupes transversales, mais par coupes horizontales (Figure 201), pour autant que la largeur de la trace soit également supérieure à 10 μ m (De Roy, 2015). Le reste de la procédure, de l'optimisation des paramètres Raman à la calibration des spectres et leurs prétraitements, reste inchangée. Il en va de même pour les traitements appliqués aux spectres infrarouges et les outils chimométriques d'analyses exploratoires exposés dans cette recherche.

Cependant, il faudrait également tenir compte de la problématique des mélanges chimiques se produisant entre les couches par échauffement dû aux frottements importants lors du choc entre les véhicules. Cette problématique est d'autant plus importante lorsqu'il y a présence d'une couche de vernis sur le véhicule-auteur, car les mélanges s'en trouveraient potentiellement plus complexes, comme l'illustre la Figure 202.

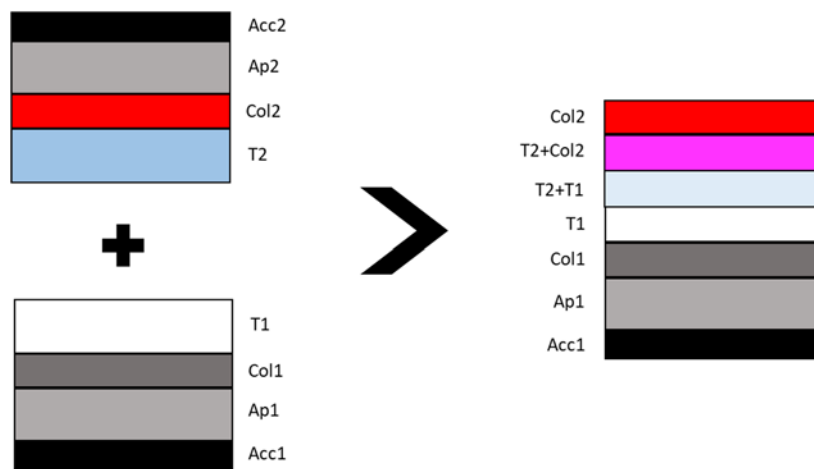


Figure 202 : Schématisation des mélanges entre les couches d'un véhicule-auteur (en haut à gauche) et un véhicule-victime (support de la trace, en bas à gauche). Un exemple de mélanges complexes entre couches de ces deux systèmes de peintures est schématisé à droite de la figure.

Une approche de cette problématique pourrait consister à appliquer des techniques d'imageries chimiques, à l'aide des spectroscopie Raman (Zięba-Palus et al., 2011) et/ou infrarouge (Flynn et al., 2005), afin de délimiter les zones possédant des compositions chimiques différentes. Une fois la partie de la trace provenant de la couche présumée de couleur du véhicule-auteur délimitée, le reste de la procédure d'analyses et de traitements des données, ainsi que leur exploitation à l'aide des outils chimométriques présentés dans cette thèse, resteraient inchangés.

Cette problématique de l'analyse de traces de peintures automobiles étant de grande envergure et pouvant représenter à elle seule une recherche complète, il a été choisi de ne pas la traiter. Cette thèse a pour objectif d'étudier l'optimisation du signal Raman ainsi que la comparabilité inter-laboratoires et la combinaison chimométrique de données spectroscopiques (multi-blocs), dans le cadre d'analyses de peintures automobiles et leur utilisation à l'aide de bases de données internationales. L'application des recommandations et procédures décrites dans cette thèse à des traces devrait donc faire l'objet de futures recherches permettant une application complète de la scène d'accident à l'interprétation des résultats.

15 CONCLUSIONS & PERSPECTIVES

15.1 CONCLUSIONS

Dans un contexte forensique d'analyse de peintures automobiles, l'utilisation de la spectroscopie Raman s'intensifie et devient une technique incontournable dans le panel analytique à la disposition des criminalistes (Buzzini & Suzuki, 2015). Sa complémentarité avec la spectroscopie infrarouge, la préparation minimale des échantillons requise et la minimisation de la destructivité de l'échantillon par ce type de spectroscopie en font un atout majeur. Cependant, la complexité de l'optimisation des paramètres de mesure, ainsi que sa grande variabilité entre laboratoires, ralentissent la création de bases de données partagées entre laboratoires. Dans un monde interconnecté où les technologies numériques permettent un accès et un stockage de données incommensurables, de nouveaux outils de partages de ces données à travers des collaborations inter-laboratoires voient davantage le jour. Or, la création de ces grandes bases de données internationales requière la définition de procédures permettant le transfert et la comparabilité entre les laboratoires les exploitant, qui n'étaient pas encore étudiées dans l'analyse de peintures automobiles par spectroscopie Raman. De plus, dans un cadre opérationnel, le criminaliste peut être amené à fournir des informations sur la base d'analyses physico-chimiques afin d'orienter l'enquête. Pour ce faire, l'utilisation de bases de données internationales est primordiale. Cela permet par exemple de pouvoir diriger les enquêteurs sur un certain type de véhicule à rechercher, sur la base de l'analyse de traces de peinture recueillie sur les lieux d'un accident avec délit de fuite. Les bases de données existantes (EUCAP en Europe et PDQ en Amérique du Nord) utilisent pour ce faire uniquement les analyses de peintures automobiles par spectroscopie infrarouge (FTIR).

Les tests de qualité des laboratoires fournis par l'organe européen en charge de la coordination des bases de données EUCAP (European Network of Forensic Science Institutes, EUCAP coordination group – ENFSI EUCAP CG) se fondent sur l'hypothèse selon laquelle il serait possible de fournir une liste de marques potentielles (comme unique propriété) sur la base des spectres infrarouges des couches d'un système de peinture automobile. Les tests de qualité fournis par l'organe responsable de la base de données américaine (PDQ, Royal Canadian Mounted Police – RCMP) se fondent pour leur part sur l'hypothèse selon laquelle il serait possible de fournir une liste d'usines de production potentielles, incluant les marques, modèles et années des véhicules correspondant dans ces usines. Ce travail de recherche vise donc à mettre en évidence des structures chimiques liées tout d'abord aux marques des véhicules dont les peintures sont à l'origine (afin de correspondre à l'hypothèse du fonctionnement des bases de données européennes), mais également des structures potentiellement liées à d'autres propriétés de ces véhicules (modèle, code couleur, année, usines) et leurs combinaisons.

Le groupe de coordination européen (ENFSI EUCAP CG), afin d'améliorer et alimenter ses bases de données, s'interroge également sur la possibilité d'intégrer les données provenant de la spectroscopie Raman et non plus seulement la spectroscopie infrarouge. Cette thèse de doctorat vise ainsi à évaluer le potentiel d'application de la spectroscopie Raman dans l'analyse de peintures automobiles, dans un contexte opérationnel, ou plus généralement, d'échanges de données inter-laboratoires.

Afin d'atteindre les buts de cette recherche, un échantillonnage de peintures automobiles de couleur rouge a été constitué, provenant de plusieurs sources par l'intermédiaire de collaborations internationales développées dans le cadre de cette thèse. Les analyses physico-chimiques se sont focalisées sur la couche de couleur des systèmes de peintures considérés, afin notamment de correspondre à la couche la plus vraisemblablement transférée, détectée et récoltée lors d'accidents de la route.

Une optimisation de la variabilité des mesures Raman au sein d'un laboratoire a tout d'abord été étudiée à l'aide d'un design expérimental permettant la considération simultanée de plusieurs facteurs principaux pouvant influencer la variabilité d'une mesure. Cette étape de design statistique a permis de mettre en exergue la prépondérance de la préparation de l'échantillon sur la variabilité d'acquisitions, et plus particulièrement l'influence de la rugosité de surface. A la suite de cela, une procédure d'inclusion et de polissage des échantillons de peinture a donc été mise en place. De plus, la possibilité d'analyser une couche de peinture à travers une couche supérieure transparente (verniss) a été démontrée par des acquisitions en profondeur à l'aide d'une configuration confocale du spectromètre Raman. Subséquemment, les possibilités de calibrations des échelles énergétiques (nombres d'onde) et d'intensité ont été explorées afin de limiter les variations produites, entre autres, par les fluctuations de longueurs d'onde laser.

Une procédure entière d'acquisition comprenant la préparation des échantillons et une calibration complète, en passant par l'optimisation des paramètres de mesures a pu être développée sur la base des résultats décrits précédemment. L'optimisation des paramètres de mesure se fonde sur un seuil d'intensité relatif à la capacité du détecteur employé, et peut donc être transférée sur n'importe quel spectromètre Raman utilisant un capteur CCD. La problématique du traitement du signal Raman a ensuite été étudié à travers divers prétraitements, et notamment concernant les corrections de ligne de base. Le choix de la séquence de prétraitement s'est porté sur une séquence facilitant l'interprétation chimique des données, tout en minimisant la variabilité entre spectres d'un même échantillon ainsi qu'en minimisant la perte d'informations.

Cette recherche a ensuite évalué l'application des procédures précédentes, et tout particulièrement les calibrations des échelles énergétiques et d'intensité, sur des données Raman produites par plusieurs instruments différents. Cela a permis de montrer que le protocole d'optimisation des paramètres de mesures ne suffit pas à limiter la variabilité inter-laboratoires, alors que lorsqu'il est associé à une procédure complète de calibration, la comparabilité des données est drastiquement améliorée. De plus, un algorithme de transfert (PDS) a été appliqué aux données Raman afin d'étudier la possibilité de remplacer une étape de calibration complète qui peut s'avérer plus chronophage. Des fonctions de correction, ou de transfert, entre instruments secondaires vers un instrument primaire ont été déterminées à l'aide de cet algorithme, permettant ainsi une meilleure comparabilité que les données brutes associées. Néanmoins, cette étude a montré les limitations de l'utilisation de tels algorithmes dans la complexité de bases de données internationales (dans l'éventuelle inclusion de données Raman dans les bases de données EUCAP, par exemple), ainsi que dans un contexte forensique limitant la transformation des données. Il est donc recommandé d'utiliser une procédure complète de calibration combinée à un protocole d'acquisitions afin d'optimiser la comparabilité inter-laboratoires d'analyses Raman.

L'apport de la spectroscopie Raman dans l'analyse de peintures automobiles a été évaluée à l'aide de caractérisations chimiques des spectres. L'échantillonnage considéré présente en effet une large gamme de composés chimiques, différente de ce qui peut être obtenue par spectroscopie infrarouge. L'ensemble des spectres des échantillons a été également comparé visuellement afin d'évaluer un pouvoir discriminatoire de la technique. Ce pouvoir discriminatoire compris entre 85% et 91% (en considérant uniquement la longueur d'onde la plus informative, 488nm) est par ailleurs comparable avec ce qui est relevé dans la littérature spécialisée dans l'analyse de peintures automobiles par spectroscopie Raman (Massonnet & Stoecklein, 1999c). Les structures des données ont ensuite été observées par l'application d'outils chimiométriques exploratoires (analyses en composantes principales – PCA, et clustering hiérarchique – HCA), démontrant la possibilité de visualiser les structures chimiques d'un grand nombre d'analyses simultanément. Les échantillons ont été analysés à l'aide de deux longueurs d'onde laser différentes, afin de pallier à des phénomènes de fluorescence présents lors de l'utilisation d'un premier laser (785nm). Les caractérisations chimiques ont donc été comparées et ont montré une complémentarité des informations provenant des analyses des deux longueurs d'onde laser. Les analyses par HCA ont permis d'étudier, en plus de la structure des données, la variabilité des spectres Raman. L'intra-variabilité des spectres acquis à l'aide d'un laser à 488nm s'est ainsi révélée plus faible que celle rencontrée pour les données d'acquisition avec un laser à 785nm, s'expliquant par une forte proportion de spectres fortement bruités, présentant un signal de fluorescence dans les données Raman 785nm. En outre, l'étude de la structure des données Raman, concernant les deux lasers employés, n'a pas permis de démontrer un lien entre les informations chimiques sur la base uniquement des marques des véhicules analysés.

Afin de comparer l'apport de la spectroscopie Raman par rapport à la technique de routine en analyses de peintures, l'ensemble de l'échantillonnage a été mesuré par spectroscopie infrarouge (FTIR). La caractérisation chimique des données a confirmé la complémentarité des deux types de spectroscopie prédite par les considérations des phénomènes physiques sous-jacents. En effet, la spectroscopie Raman permet majoritairement de détecter les pigments entrant dans la composition des peintures, alors que la spectroscopie infrarouge met en évidence les résines, pigments et matières de charge. Les comparaisons visuelles des spectres infrarouges ont permis d'évaluer un pouvoir discriminatoire de la technique sur le même ensemble d'échantillons, démontrant une discrimination plus importante par cette technique ($DP \cong 99.7\%$) par rapport à la spectroscopie Raman ($DP \cong 85-91\%$, avec un laser à 488nm). La prépondérance de la spectroscopie infrarouge par rapport à la spectroscopie Raman rejoint les conclusions de la littérature, dans le domaine de l'analyse de peintures en sciences forensiques, faisant état de pouvoirs discriminatoires compris entre 95% et 100% pour la FTIR et entre 89% et 97% pour la spectroscopie Raman (Buzzini & Massonnet, 2004b; Massonnet, 1996; Massonnet & Stoecklein, 1999a, 1999c; Muehlethaler et al., 2011).

Les structures des données ont également été observées par des outils chimiométriques exploratoires, confirmant leur potentiel d'utilisation sur des données infrarouges. L'influence des prétraitements sur les résultats de requêtes au sein de la base de données européenne EUCAP a en outre été démontrée, tout particulièrement par un traitement de ligne de base. Ceci démontre l'aspect fondamental de l'optimisation de la comparabilité inter-instruments lors de l'utilisation de ce type de base de données et la nécessité de modifier les prétraitements actuels afin d'améliorer les résultats obtenus. Par la suite, de même que pour les données Raman inter-laboratoires, un algorithme de transfert (PDS) a été appliqué afin de maximiser la comparabilité des données provenant du spectromètre infrarouge utilisé avec celles présentes dans EUCAP.

Les résultats de cette application ne semblent néanmoins pas justifier l'emploi de ce type d'algorithme, à cause des mêmes réserves que celles stipulées pour la spectroscopie Raman. Par ailleurs, l'analyse de la structure des données à l'aide des outils chimiométriques (PCA et HCA) n'a pas mis en évidence une structure liée uniquement aux marques des véhicules, confirmant les observations par spectroscopie Raman. Néanmoins, trois paires d'échantillons sur les cinq paires indifférenciées, à la fois par comparaison visuelle et par observation des dispersions dans l'espace créé par la PCA, partagent la combinaison de propriétés suivante : marque + code couleur + année de production (± 1 an).

La confrontation des deux techniques spectroscopiques a montré une meilleure discrimination des échantillons par l'emploi de la spectroscopie infrarouge par rapport à des analyses par spectroscopie Raman. Cependant, l'apport de l'information Raman est complémentaire à celle obtenue par spectroscopie infrarouge et il est apparu donc essentiel de pouvoir combiner ces deux types d'informations chimiques à l'aide d'outils chimiométriques permettant la prise en compte d'un nombre considérable de données simultanément. Par conséquent, un outil multi-blocs (CCSWA) a été appliqué à des combinaisons de données spectroscopiques pour la première fois dans l'analyse de peinture en science forensique, afin d'évaluer l'apport de la spectroscopie Raman par combinaison et complémentarité aux données infrarouges.

Cet outil multi-bloc a tout d'abord été appliqué à la combinaison de données Raman provenant de deux longueurs d'onde laser, ce qui a permis de d'observer la complémentarité des informations des deux sets de données par une visualisation d'une structure globale. Tout comme pour une analyse en composantes principales (PCA), les projections des données peuvent être liées aux données d'origine par des poids, permettant de garantir une origine chimique aux structures observées.

L'ensemble des données spectroscopiques, comprenant les deux longueurs d'onde laser par spectroscopie Raman ainsi que les analyses infrarouges, a ensuite été soumis à cet algorithme multi-blocs. L'étude des variances expliquées par les composantes communes du modèle CCSWA créé pour chacun des blocs de données, a permis de mettre en exergue la faible contribution du bloc Raman 785nm à la structure commune globale. Ce bloc de données correspond à la longueur d'onde laser qui présentait des larges phénomènes de fluorescence masquant le signal. Pour autant, l'absence de bandes s'est révélée une information en soi, permettant de compléter, la structure globale des données. Les groupes observés par l'intermédiaire de projections dans le nouvel espace créé par cet algorithme multi-blocs correspondent à l'ensemble des combinaisons de caractéristiques apportées par chacune des techniques individuelles. Les combinaisons d'informations de résines, pigments et matières de charge se retrouvent ainsi représentées sur un nouvel espace réduisant la dimensionnalité des données brutes. En outre, les structures observées sur les projections selon le modèle CCSWA ont mis en exergue une structure des données liée à la combinaison de propriétés suivante : marque + code couleur + année (± 1 an). En effet, les seules paires d'échantillons non différenciées par l'observation de ces combinaisons d'informations, partagent cette même combinaison de propriétés.

Cet outils chimiométrique exploratoire a ensuite été utilisé comme prétraitement des données avant l'application d'un algorithme de classification supervisée (SVM), permettant de rendre compte objectivement des discriminations inter-échantillons. Cette dernière utilisation a été comparée avec des classifications supervisées appliquées sur les données prétraitées à l'aide d'analyses en composantes principales effectuées sur les blocs de données individuels.

Ainsi, la discrimination apportée par le bloc infrarouge est plus importante que celles des blocs Raman (pour les deux longueurs d'onde laser), mais la combinaison de l'ensemble des données par l'outil multi-blocs permet d'améliorer encore ce pouvoir discriminatoire ($DP \cong 99.8\%$). L'apport de la spectroscopie Raman dans l'analyse de peintures automobiles ne doit par conséquent pas être confronté à la spectroscopie infrarouge, mais pris en considération de façon complémentaire afin d'améliorer les connaissances des échantillons analysés, et ainsi participer également à améliorer le pouvoir discriminatoire des analyses spectroscopiques. La littérature spécialisée, dans le domaine de l'analyse de peintures en sciences forensiques, préconisent en effet l'application complémentaire des deux techniques spectroscopiques (Bell et al., 2005b, 2005c; Buzzini & Massonnet, 2004a; Massonnet & Stoeklein, 1999a, 1999c, Muehlethaler et al., 2011, 2014a; Suzuki, 2014; Trzcińska et al., 2013; Zięba-Palus & Borusiewicz, 2006). Pour autant, aucune étude n'a encore exploré la possibilité apportée par un outil multi-blocs, de combiner les données en une seule analyse exploratoire permettant de visualiser une structure globale.

Finalement, le fort pouvoir discriminatoire obtenu par l'analyse des échantillons dans le nouvel espace créé par l'outil multi-blocs (CCSWA) est d'autant plus important qu'il permet la différenciation de l'ensemble des échantillons de cette thèse, à l'exception de trois paires partageant la combinaison d'information : marque + code couleur + année de production.

Cette combinaison de propriétés entre échantillons indifférenciés est également mentionnée dans d'autres études dans le domaine de l'analyse de peintures automobiles (Edmondstone et al., 2004; Gothard, 1976; Massonnet, 1996; Ryland & Kopec, 1979). Cependant, ces études comportent toutes l'analyse de l'ensemble des couches des systèmes de peintures automobiles, et après l'application d'une séquence analytique.

L'analyse basée sur les projections multi-blocs explorée dans cette thèse permet donc d'obtenir un degré de discrimination similaire à celui obtenu avec l'analyse d'un système entier de peinture automobile, mais en considérant uniquement la couche de couleur analysée à l'aide des deux techniques spectroscopiques (FTIR et Raman).

15.2 PERSPECTIVES

L'étude réalisée s'est basée sur un échantillonnage restreint de peintures automobiles originales (OEM) de couleur rouge, afin d'achever l'ensemble des buts exigés. Bien que limité, cet échantillonnage a permis d'explorer les différentes problématiques abordées, de l'optimisation des mesures intra-laboratoire à l'évaluation d'outils novateurs en matière de chimiométrie, en passant par l'étude de la comparabilité inter-laboratoires. Il serait cependant souhaitable d'étendre cet échantillonnage, en fonction des données statistiques à disposition, afin d'obtenir un échantillonnage représentatif des véhicules en circulation (en matière de couleurs, marques, etc.). Les procédures mises en place dans le cadre de cette thèse pourraient, de cette manière, être appliquées à plus large échelle afin de confirmer leur pertinence. Dans cette optique, un échantillonnage idéal devrait aussi comporter un maximum d'informations sur les véhicules et leurs peintures, en particulier les usines d'assemblage et les codes couleur associés aux échantillons, afin d'explorer plus finement la structure des données apportées par les analyses spectroscopiques.

De même, des traces de peintures provenant de cet échantillonnage devraient être simulées (par des crash-tests par exemple) afin d'évaluer les possibilités d'application de ces techniques analytiques dans des conditions proches de la réalité des cas rencontrés en science forensique. Comme mentionné auparavant, la question de l'application à des traces devrait aussi couvrir les problématiques liées à la détection et l'interprétation de mélanges de couches de peintures, à l'aide par exemple d'analyses par imagerie chimique (FTIR et Raman) et des outils chimiométriques dédiés.

Concernant l'optimisation de la variabilité intra-laboratoire, une étude pourrait être réalisée sur les prétraitements les plus appropriés en fonction des utilisations finales des données, tout particulièrement en fonction d'une classification au sein des bases de données EUCAP, une fois que le niveau de lien le plus approprié pourra être défini. L'étude de la variabilité inter-laboratoire devrait également être élargie à un plus grand nombre d'instruments, afin de confirmer l'efficacité des procédures mises en place. Il s'agirait aussi d'augmenter l'échantillonnage, en prenant en considération un nombre important d'échantillons représentatifs des véhicules en circulation. Cette étude à large échelle pourrait être combinée avec l'analyse de ses effets sur des requêtes sur des bases de données internationales (EUCAP, par exemple).

Par ailleurs, la recherche effectuée sur les données infrarouges a mis en évidence un besoin de définir également une procédure d'acquisition et de calibrations complète afin de limiter les variabilités intra et inter-laboratoires. De même que pour la spectroscopie Raman, il faudrait aussi pouvoir déterminer une séquence de prétraitement adéquate en fonction des utilisations finales des données infrarouges.

L'application d'algorithmes multi-blocs pourrait aussi mener à de larges études en science forensique. D'une part, la possibilité d'étendre cette application à plusieurs couches des systèmes de peintures pourrait être étudiée, ce qui pourrait permettre de visualiser une potentielle structure liée à des propriétés de marques, années, codes couleur ou usines de production. D'autre part, cela pourrait être appliqué à d'autres types d'analyses ou encore à d'autres domaines forensiques. L'analyse criminelle par exemple, est une des branches des sciences forensiques qui met en relation une grande quantité d'informations de natures différentes par combinaisons. Or, cet algorithme multi-blocs n'est pas limité à des données continues, et son fonctionnement prévient la prépondérance d'un bloc sur un autre à cause d'un écart important du nombre de variables.

Dans le cadre de profilage de stupéfiants par exemple, il serait possible de combiner des données de spectrométrie de masse des substances actives principales dans un bloc, avec les données chimiques des produits de coupage sur un autre bloc et enfin avec des propriétés physiques des emballages sur un dernier bloc. Cela permettrait ainsi de visualiser la structure globale d'un marché avec les liens des différents blocs entre eux, tout en conservant la possibilité de visualiser les structures des blocs de données individuels.

Finalement, cette thèse a démontré la nécessité d'étudier les différents niveaux de liens qu'il est possible de faire sur la base d'analyses spectroscopiques de peintures automobiles. Une étude à large échelle pourrait être menée, afin de définir les limitations de l'utilisation de bases de données internationales dans un contexte opérationnel. Cela pourrait permettre la définition d'un type et d'un nombre minimum de couches d'un système de peinture qu'il est nécessaire afin d'établir certains niveaux de liens entre véhicules et analyses spectroscopiques. Cela aiderait à une meilleure compréhension des structures liées aux informations des véhicules, qui pourrait s'effectuer par l'utilisation d'outils exploratoires de type PCA, HCA et multi-blocs pour considérer à la fois la combinaison des couches de peintures et des techniques analytiques.

16 RÉFÉRENCES

- ADAMS, M.J.**, 2004a. Feature selection and extraction, in: Feature Selection and Extraction.
- ADAMS, M.J.**, 2004b. Pattern recognition I: Unsupervised analysis, in: Pattern Recognition I: Unsupervised Analysis.
- ADAMS, M.J.**, 2004c. Pattern recognition II: Supervised learning, in: Pattern Recognition II: Supervised Learning.
- ADAMS, M.J.**, 2004d. Descriptive statistics, in: Descriptive Statistics.
- ADAMSONS, K.**, 2000. Chemical surface characterization and depth profiling of automotive coating systems. *Prog. Polym. Sci.* 25, 1363–1409.
- ADAR, F.**, 2001. Evolution and Revolution of Raman Instrumentation-Application of Available Technologies to Spectroscopy and Microscopy, in: Handbook of Raman Spectroscopy, Practical Spectroscopy. CRC Press.
- AKZONOBEL**, 2015. Commercial Vehicle Color Codes - MixitPro [Web page]. URL <http://www.sikkenscv.net/Products/Pages/MixitPro.aspx> (accessed 28.7.17).
- ALLEN, T.J.**, 1992. The examination of thin sections of coloured paints by light microscopy. *Forensic Sci. Int.* 57, 5–16.
- ANTUNES, V., CANDEIAS, A., OLIVEIRA, M.J., LONGELIN, S., SERRÃO, V., SERUYA, A.I., COROADO, J., DIAS, L., MIRÃO, J., CARVALHO, M.L.**, 2014. Characterization of gypsum and anhydrite ground layers in 15th and 16th centuries Portuguese paintings by Raman Spectroscopy and other techniques. *J. Raman Spectrosc.* 45, 1026–1033.
- ARONS, A.B., PEPPARD, M.B.**, 1965. Einstein's Proposal of the Photon Concept—a Translation of the Annalen der Physik Paper of 1905. *Am. J. Phys.* 33, 367–374.
- ASHBAUGH, D.**, 1991. Ridgeology: Modern evaluation friction ridge identification. *J. Forensic Identif.* 41.
- ASTM E12 COMMITTEE**, 2013. Practice for Specifying Color by the Munsell System. ASTM International.
- ASTM E13 COMMITTEE**, 2014. Standard Guide for Raman Shift Standards for Spectrometer Calibration (No. E1840-96). ASTM International.
- ASTM E13 COMMITTEE**, 2013. Guide for Relative Intensity Correction of Raman Spectrometers. ASTM International.
- ASTM E13 COMMITTEE**, 2007. Practice for Testing the Performance of Scanning Raman Spectrometers. ASTM International.
- ASTM E30 COMMITTEE**, 2014. Guide for Forensic Paint Analysis and Comparison. ASTM International.
- ASTM E30 COMMITTEE**, 2011. Guide for Microspectrophotometry and Color Measurement in Forensic Paint Analysis. ASTM International.
- AUTO-SCHWEIZ**, 2016. Ventes de voitures par marque [Web page]. Auto-Schweiz. URL <https://www.auto.swiss/fr/statistiques/ventes-de-voitures-par-marque/> (accessed 3.4.17).
- BALDWIN, K.J., BATCHELDER, D.N.**, 2001. Confocal Raman microspectroscopy through a planar interface. *Appl. Spectrosc.* 55, 517–524.
- BARNES, R.J., DHANOA, M.S., LISTER, S.J.**, 1989. Standard Normal Variate Transformation and Detrending of Near-Infrared Diffuse Reflectance Spectra. *Appl. Spectrosc.* 43, 772–777.
- BASF**, 2017. BASF Lackschichten Animation [Web page]. URL http://www.basf-coatings.com/global/ecweb/en/function/conversions:/publish/content/products_industries/Lackschichtenaufbau/index.html (accessed 10.8.17).
- BATCHELDER, D.N., WEBSTER, S., BALDWIN, K.J.**, 2001. Raman Microscopy, in: Handbook of Raman Spectroscopy, Practical Spectroscopy. CRC Press.
- BEEN, F., ROGGO, Y., DEGARDIN, K., ESSEIVA, P., MARGOT, P.**, 2011. Profiling of counterfeit medicines by vibrational spectroscopy. *Forensic Sci. Int.* 211, 83–100.
- BELEITES, C.**, 2014. hyperSpec: Interface for hyperspectral data, i.e. spectra + meta info (spatial, time, concentration, ...).

- BELL, I.M., CLARK, R.J.H., GIBBS, P.J.**, 1997. Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments (pre- ≈ 1850 AD). *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 53, 2159–2179.
- BELL, S.E.J., FIDO, L.A., SPEERS, S.J., ARMSTRONG, W.J.**, 2005a. Rapid Forensic Analysis and Identification of Lilac Architectural Finishes Using Raman Spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* 59, 100–108.
- BELL, S.E.J., FIDO, L.A., SPEERS, S.J., ARMSTRONG, W.J., SPRATT, S.**, 2005b. Forensic analysis of architectural finishes using Fourier transform infrared and Raman spectroscopy, Part II: White paint. *Appl. Spectrosc.* 59, 1340–1346.
- BELL, S.E.J., FIDO, L.A., SPEERS, S.J., ARMSTRONG, W.J., SPRATT, S.**, 2005c. Forensic analysis of architectural finishes using Fourier transform infrared and Raman spectroscopy, Part I: The resin bases. *Appl. Spectrosc.* 59, 1333–1339.
- BERTOLOTTI, M.**, 2004. *The History of the Laser*. CRC Press, Bristol ; Philadelphia.
- BEVERIDGE, A., MACDOUGALL, D., FUNG, T.**, 2001. Use of infrared spectroscopy for the characterisation of paint fragments, in: *Forensic Examination of Glass and Paint*, T&F Forensic Science Series. CRC Press.
- BÖCKER, U., OFSTAD, R., WU, Z., BERTRAM, H.C., SOCKALINGUM, G.D., MANFAIT, M., EGELANDSDAL, B., KOHLER, A.**, 2007. Revealing covariance structures in Fourier transform infrared and Raman microspectroscopy spectra: a study on pork muscle fiber tissue subjected to different processing parameters. *Appl. Spectrosc.* 61, 1032–1039.
- BOCKLITZ, T., WALTER, A., HARTMANN, K., RÖSCH, P., POPP, J.**, 2011. How to pre-process Raman spectra for reliable and stable models? *Anal. Chim. Acta* 704, 47–56.
- BOHM, K., SMIDT, E., TINTNER, J.**, 2013. Application of Multivariate Data Analyses in Waste Management, in: Freitas, L. (Ed.), *Multivariate Analysis in Management, Engineering and the Sciences*. InTech.
- BORLINGHAUS, R.T.**, 2011a. Confocal Optical Section Thickness. *Leica Sci.*
- BORLINGHAUS, R.T.**, 2011b. Pinhole Controls Optical Slicing. *Leica Sci.*
- BOTOSOA, E.P., KAROUI, R.**, 2013. Characterisation of Emmental Cheeses Within Different Brand Products by Combining Infrared and Fluorescence Spectroscopies. *Food Bioprocess Technol.* 6, 2365–2375.
- BOUVERESSE, E., MASSART, D.L.**, 1996. Standardisation of near-infrared spectrometric instruments: A review. *Vib. Spectrosc.*, Second European Seminar on Infrared Spectroscopy 11, 3–15.
- BRERETON, R.G.**, 2009. Validation and Optimization, in: *Chemometrics for Pattern Recognition*. John Wiley & Sons, Ltd, pp. 311–391.
- BRUNI, S., CAGLIO, S., GUGLIELMI, V., POLDI, G.**, 2008. The joined use of n.i. spectroscopic analyses – FTIR, Raman, visible reflectance spectrometry and EDXRF – to study drawings and illuminated manuscripts. *Appl. Phys. A* 92, 103–108.
- BUCKLE, J.L., MACDOUGALL, D.A., GRANT, R.R.**, 1997a. PDQ—Paint Data Queries: The History and Technology Behind the Development of the Royal Canadian Mounted Police Forensic Laboratory Services Automotive Paint Database. *Can. Soc. Forensic Sci. J.* 30, 199–212.
- BUCKLE, J.L., MACDOUGALL, D.A., GRANT, R.R.**, 1997b. PDQ—Paint Data Queries: The History and Technology Behind the Development of the Royal Canadian Mounted Police Forensic Laboratory Services Automotive Paint Database. *Can. Soc. Forensic Sci. J.* 30, 199–212.
- BURRAFATO, G., CALABRESE, M., COSENTINO, A., GUELI, A.M., TROJA, S.O., ZUCCARELLO, A.**, 2004. ColoRaman project: Raman and fluorescence spectroscopy of oil, tempera and fresco paint pigments. *J. Raman Spectrosc.* 35, 879–886.
- BUZZINI, P., MASSONNET, G.**, 2004a. A market study of green spray paints by Fourier transform infrared (FTIR) and Raman spectroscopy. *Sci. Justice* 44, 123–131.
- BUZZINI, P., MASSONNET, G.**, 2004b. A market study of green spray paints by Fourier transform infrared (FTIR) and Raman spectroscopy. *Sci. Justice* 44, 123–131.
- BUZZINI, P., MASSONNET, G., MONARD SERMIER, F.**, 2006. The micro Raman analysis of paint evidence in criminalistics: case studies. *J. Raman Spectrosc.* 37, 922–931.
- BUZZINI, P., STOECKLEIN, W.**, 2005. FORENSIC SCIENCES | Paints, Varnishes, and Lacquers, in: *Encyclopedia of Analytical Science*. Elsevier, pp. 453–464.

- BUZZINI, P., SUZUKI, E.**, 2015. Forensic applications of Raman spectroscopy for the in situ analyses of pigments and dyes in ink and paint evidence. *J. Raman Spectrosc.* 47, 16–27.
- CADDY, B.**, 2001. *Forensic Examination of Glass and Paint*, T&F Forensic Science Series. CRC Press.
- CARLES, S., RICCI, M., CUCCI, C., LOFRUMENTO, C., PICOLLO, M., BECUCCI, M.**, 2016. Multivariate analysis of combined reflectance FT-NIR and micro-Raman spectra on oil-paint models. *Microchem. J.* 124, 703–711.
- CASTANYS, M., PEREZ-PUEYO, R., SONEIRA, M.J., GOLOBARDES, E., FORNELLS, A.**, 2011. Identification of Raman spectra through a case-based reasoning system: application to artistic pigments. *J. Raman Spectrosc.* 42, 1553–1561.
- CHALLINOR, J.M.**, 2001. Pyrolysis techniques for the characterisation and discrimination of paint, in: *Forensic Examination of Glass and Paint*, T&F Forensic Science Series. CRC Press.
- CHALMERS, J.M., EDWARDS, H.G.M., HARGREAVES, M.D.** (Eds.), 2012. *Infrared and Raman Spectroscopy in Forensic Science*. John Wiley & Sons, Ltd.
- CHEN, R., LV, J., FENG, J.**, 2015. Characterization of Paint by Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, Raman Microscopy, and Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy. *Anal. Lett.* 48, 1502–1510.
- CHOQUETTE, S.J., ETZ, E.S., HURST, W.S., BLACKBURN, D.H., LEIGH, S.D.**, 2007. Relative intensity correction of Raman spectrometers: NIST SRMs 2241 through 2243 for 785 nm, 532 nm, and 488 nm/514.5 nm excitation. *Appl. Spectrosc.* 61, 117–129.
- CLEVELAND, W.S., GROSSE, E.**, 1991. Computational methods for local regression. *Stat. Comput.* 1, 47–62.
- COLOMBAN, P., CHERIFI, S., DESPERT, G.**, 2008. Raman identification of corrosion products on automotive galvanized steel sheets. *J. Raman Spectrosc.* 39, 881–886.
- COTTON, F.A.**, 1990. *Chemical Applications of Group Theory*, 3rd Edition, 3 edition. ed. Wiley-Interscience, New York.
- COX, D.R., REID, N.**, 2000. *The Theory of the Design of Experiments*. CRC Press.
- DAEID, N.N., HOUCK, M.**, 2010. *Interpol's Forensic Science Review*. CRC Press.
- DAHER, C., DRIEU, L., BELLOT-GURLET, L., PERCOT, A., PARIS, C., LE HÔ, A.-S.**, 2014. Combined approach of FT-Raman, SERS and IR micro-ATR spectroscopies to enlighten ancient technologies of painted and varnished works of art. *J. Raman Spectrosc.* 45, 1207–1214.
- DAVIDSON, C.E., LAVINE, B.K.**, 2006. Classification and Pattern Recognition, in: *Practical Guide To Chemometrics*, Second Edition. CRC Press, pp. 339–378.
- DE GELDER, J., VANDENABEELE, P., GOVAERT, F., MOENS, L.**, 2005. Forensic analysis of automotive paints by Raman spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.* 36, 1059–1067.
- DE ROY, G.**, 2015. FTIR on forensic paint samples: influence of the way thin cuts are prepared.
- DEVOS, O., RUCKEBUSCH, C., DURAND, A., DUPONCHEL, L., HUVENNE, J.-P.**, 2009. Support vector machines (SVM) in near infrared (NIR) spectroscopy: Focus on parameters optimization and model interpretation. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 96, 27–33.
- DOMÉNECH, A., DOMÉNECH-CARBÓ, M.T., EDWARDS, H.G.M.**, 2011. On the interpretation of the Raman spectra of Maya Blue: a review on the literature data. *J. Raman Spectrosc.* 42, 86–96.
- DONAHUE, M., BOTONJIC-SEHIC, E., WELLS, D., BROWN, C.W.**, 2011. Understanding Infrared and Raman Spectra of Pharmaceutical Polymorphs. *Am. Pharm. Rev.* 14.
- DUPONCHEL, L., RUCKEBUSCH, C., HUVENNE, J.P., LEGRAND, P.**, 1999. Standardisation of near-IR spectrometers using artificial neural networks. *J. Mol. Struct.* 480–481, 551–556.
- DUPONT AUTOMOTIVE SYSTEMS**, 2012. *Global Color Popularity Report*.
- DUPUY, N., GALTIER, O., OLLIVIER, D., VANLOOT, P., ARTAUD, J.**, 2010. Comparison between NIR, MIR, concatenated NIR and MIR analysis and hierarchical PLS model. Application to virgin olive oil analysis. *Anal. Chim. Acta* 666, 23–31.
- EDMONDSTONE, G., HELLMAN, J., LEGATE, K., VARDY, G. L., LINDSAY, E.**, 2004. An Assessment of the Evidential Value of Automotive Paint Comparisons. *Can. Soc. Forensic Sci. J.* 37, 147–153.
- EDWARDS, H.G.M.**, 2011. Analytical Raman spectroscopic discrimination between yellow pigments of the Renaissance. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 80, 14–20.

- EINSTEIN, A.**, 1905. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt [AdP 17, 132 (1905)]. *Ann. Phys.* 14, 164–181.
- EPG-ENFSI**, 2009. Manual of Best Practice for the Forensic Examination of Paint - Appendix A. Infra-red spectroscopy.
- EUCAP CG-EPG-ENFSI**, 2017. 11th Meeting of the EPG EUCAP coordination group Report.
- EUROPEAN CHEMICALS AGENCY (ECHA)**, 2013. Chemical Safety Report, C.I. Pigment Red 104 (No. 235-759–9).
- EUROPEAN PARLIAMENT**, 2004. Directive 2004/42/CE of the European Parliament and of the Council on the limitation of emissions of Volatile Organic Compounds due to the use of organic solvents in certain paints and varnishes and vehicle refinishing products. *Off. J. Eur. Union* 47, 87–96.
- EVERALL, N.J.**, 2010. Confocal Raman microscopy: common errors and artefacts. *The Analyst* 135, 2512.
- FASASI, A., MIRJANKAR, N., STOIAN, R.-I., WHITE, C., ALLEN, M., SANDERCOCK, M.P., LAVINE, B.K.**, 2015. Pattern Recognition-Assisted Infrared Library Searching of Automotive Clear Coats. *Appl. Spectrosc.* 69, 84–94.
- FICO, D., PENNETTA, A., RELLA, G., SAVINO, A., TERLIZZI, V., DE BENEDETTO, G.E.**, 2016. A combined analytical approach applied to Medieval wall paintings from Puglia (Italy): The study of painting techniques and its conservation state. *J. Raman Spectrosc.* 47, 321–328.
- FLYNN, K., O'LEARY, R., LENNARD, C., ROUX, C., REEDY, B.J.**, 2005. Forensic Applications of Infrared Chemical Imaging: Multi-Layered Paint Chips. *J. Forensic Sci.* 50, 1–10.
- FREMOUT, W., SAVERWYNS, S.**, 2012. Identification of synthetic organic pigments: the role of a comprehensive digital Raman spectral library: Identification of synthetic organic pigments. *J. Raman Spectrosc.* 43, 1536–1544.
- GABRIELSSON, J., JONSSON, H., TRYGG, J., AIRIAU, C., SCHMIDT, B., ESCOTT, R.**, 2006. Combining process and spectroscopic data to improve batch modeling. *AIChE J.* 52, 3164–3172.
- GEORGE, L.**, 2011. L'efficacité d'EUCAP (European Collection of Automotive Paints) en tant qu'outil d'identification forensique (Travail de Master). Université de Lausanne / Institut National de Criminalistique et de Criminologie (INCC) - Belgium, Switzerland / Belgium.
- GOTHARD, J.A.**, 1976. Evaluation of Automobile Paint Flakes as Evidence. *J. Forensic Sci.* 21, 10537J.
- GOVAERT, F., BERNARD, M.**, 2004. Discriminating red spray paints by optical microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray fluorescence. *Forensic Sci. Int.* 140, 61–70.
- GRYNIOWICZ-RUZICKA, C.M., ARZHANTSEV, S., PELSTER, L.N., WESTENBERGER, B.J., BUHSE, L.F., KAUFFMAN, J.F.**, 2011. Multivariate Calibration and Instrument Standardization for the Rapid Detection of Diethylene Glycol in Glycerin by Raman Spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* 65, 334–341.
- HAMER, P.S.**, 1982. Pigment Analysis in the Forensic Examination of Paints. III. A Guide to Motor Vehicle Paint Examination by Transmitted Light Microscopy. *J. Forensic Sci. Soc.* 22, 187–192.
- HANAFI, M.**, 2008. Nouvelles propriétés de l'analyse en composantes communes et poids spécifiques. *J. Société Fr. Stat.* 149, 75–97.
- HANAFI, M.**, 2003. Nouvelle version de l'ACCPS (CCSWA).
- HANAFI, M., KOHLER, A., QANNARI, E.M.**, 2010. Shedding new light on Hierarchical Principal Component Analysis. *J. Chemom.* 24, 703–709.
- HOPEN, T.J., DAVIS, M.**, 2009. Microscopy: Light Microscopes, in: *Wiley Encyclopedia of Forensic Science*. John Wiley & Sons, Ltd.
- HOUCK, M.M.**, 2013. Analytical Light Microscopy, in: Houch, J.A.S.J.S.M. (Ed.), *Encyclopedia of Forensic Sciences*. Academic Press, Waltham, pp. 609–611.
- HUBER, R.A.**, 1959. Expert Witnesses. *Crim. Law Q.* 2.
- HUTSEBAUT, D., VANDENABEELE, P., MOENS, L.**, 2005. Evaluation of an accurate calibration and spectral standardization procedure for Raman spectroscopy. *The Analyst* 130, 1204.
- ISO 3779:2009**, 2009. Road vehicles-Vehicle identification number (VIN)Content and structure. International Organization for Standardization.

- ITO, K., KATO, T., ONA, T.**, 2004. Rapid viscosity determination of waterborne automotive paint emulsion system by FT-Raman spectroscopy. *Vib. Spectrosc.*, The 2nd International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS-2) 35, 159–163.
- JACOBS, P.**, 2005. *Group Theory with Applications in Chemical Physics*. Cambridge University Press, Cambridge.
- JIN, J., KIM, J.W., KANG, C.-S., KIM, J.-A., EOM, T.B.**, 2010. Thickness and refractive index measurement of a silicon wafer based on an optical comb. *Opt. Express* 18, 18339–18346.
- JOHNSTON, D.H.**, 2014. Symmetry Tutorial - Water [Web page]. *Instr. Mater.* URL <http://symmetry.otterbein.edu/tutorial/water.html> (accessed 16.1.15).
- KENDALL, D.**, 2005. *Infrared Spectroscopy of Coatings*. pp. 8-1-8–8.
- KENNARD, R.W., STONE, L.A.**, 1969. Computer Aided Design of Experiments. *Technometrics* 11, 137–148.
- KOBILINSKY, L.F.**, 2012. *Forensic chemistry handbook*. John Wiley & Sons, Hoboken, N.J.
- KOCHANOWSKI, B.K., MORGAN, S.L.**, 2000. Forensic Discrimination of Automotive Paint Samples Using Pyrolysis-Gas Chromatography–Mass Spectrometry with Multivariate Statistics. *J. Chromatogr. Sci.* 38, 100–108.
- KOPCHICK, K.A., BOMMARITO, C.R.**, 2006. Color Analysis of Apparently Achromatic Automotive Paints by Visible Microspectrophotometry. *J. Forensic Sci.* 51, 340–343.
- KRISHNAN, K.S.**, 1928. Influence of Temperature on the Raman Effect. *Nature* 122, 650–650.
- KUNKEL, B.M., SU, Y.-F., TONKYN, R.G., STEPHAN, E.G., JOLY, A.G., BIRNBAUM, J.C., JARMAN, K.H., JOHNSON, T.J.**, 2011. Raman database considerations for near-infrared systems, in: Zamboni, R., Kajzar, F., Szep, A.A., Lewis, C., Burgess, D., Gruneisen, M.T., Dusek, M., Rarity, J.G. (Eds.), . pp. 818905-818905–9.
- KUPTSOV, A.H.**, 1994. Applications of Fourier Transform Raman Spectroscopy in Forensic Science. *J. Forensic Sci.* 39, 13604J.
- LADD, M.**, 1998. *Symmetry and Group theory in Chemistry*, 1 edition. ed. Woodhead Publishing, Chichester.
- LAFABRIER, A., FAHS, A., LOUARN, G., ARAGON, E., CHAILAN, J.-F.**, 2014. Experimental evidence of the interface/interphase formation between powder coating and composite material. *Prog. Org. Coat.* 77, 1137–1144.
- LAMBERT, D., MUEHLEHALER, C., ESSEIVA, P., MASSONNET, G.**, 2016. Combining spectroscopic data in the forensic analysis of paint: Application of a multiblock technique as chemometric tool. *Forensic Sci. Int.* 263, 39–47.
- LAMBERT, D., MUEHLEHALER, C., GUEISSAZ, L., MASSONNET, G.**, 2014. Raman analysis of multilayer automotive paints in forensic science: measurement variability and depth profile. *J. Raman Spectrosc.* 45, 1285–1292.
- LAN, J., LV, J., FENG, J.**, 2013. Identification of Chrome Pigments in Paints with Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Confocal Raman Microscopy, and Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive Spectrometer. *Environ. Forensics* 14, 81–86.
- LAVINE, B.K., FASASI, A., MIRJANKAR, N., WHITE, C., MEHTA, J.**, 2014a. Search prefilters for library matching of infrared spectra in the PDQ database using the autocorrelation transformation. *Microchem. J.* 113, 30–35.
- LAVINE, B.K., FASASI, A., MIRJANKAR, N., WHITE, C., SANDERCOCK, M.**, 2015. Search prefilters to assist in library searching of infrared spectra of automotive clear coats. *Talanta* 132, 182–190.
- LAVINE, B.K., FASASI, A., SANDERCOCK, M.**, 2014b. Improving PDQ database search strategies to enhance investigative lead information for automotive paints. *Microchem. J.* 117, 133–137.
- LAVINE, B.K., WHITE, C., ALLEN, M.**, 2016. Forensic analysis of automotive paints using a pattern recognition assisted infrared library searching system: Ford (2000–2006). *Microchem. J.* 129, 173–183.
- LEGER, M.N., RYDER, A.G.**, 2006. Comparison of Derivative Preprocessing and Automated Polynomial Baseline Correction Method for Classification and Quantification of Narcotics in Solid Mixtures. *Appl. Spectrosc.* 60, 182–193.

- LIEBER, C.A., MAHADEVAN-JANSEN, A.**, 2003. Automated Method for Subtraction of Fluorescence from Biological Raman Spectra. *Appl. Spectrosc.* 57, 1363–1367.
- LILAND, K.H., MEVIK, B.-H., CANTERI, R.**, 2015. baseline: Baseline Correction of Spectra.
- LIU, Y.S.**, 2015. Multi-technique study of archaeological cord-marked wares decorated with red coatings from Taiwan. *J. Raman Spectrosc.* 46, 133–140.
- LOCICIRO, S., ESSEIVA, P., HAYOZ, P., DUJOURDY, L., BESACIER, F., MARGOT, P.**, 2008. Cocaine profiling for strategic intelligence, a cross-border project between France and Switzerland. *Forensic Sci. Int.* 177, 199–206.
- LOMAX, S.Q., LOMAX, J.F., LUCA-WESTRATE, A.D.**, 2014. The use of Raman microscopy and laser desorption ionization mass spectrometry in the examination of synthetic organic pigments in modern works of art. *J. Raman Spectrosc.* 45, 448–455.
- LV, J., ZHANG, W., LIU, S., CHEN, R., FENG, J., ZHOU, S., LIU, Y.**, 2016. Analysis of 52 automotive coating samples for forensic purposes with Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Raman microscopy. *Environ. Forensics* 17, 59–67.
- MALACARA, D.**, 2011. *Color Vision and Colorimetry: Theory and Applications*, Second Edition. SPIE, 1000 20th Street, Bellingham, WA 98227-0010 USA.
- MALENG, N.**, 2003. State of Washington vs. Gary Leon Ridgway - Prosecutor's summary of the evidence.
- MANN, C.K., VICKERS, T.J.**, 2001. The Quest for Accuracy in Raman Spectra, in: *Handbook of Raman Spectroscopy*, Practical Spectroscopy. CRC Press.
- MARSHALL, C.P., EDWARDS, H.G.M., JEHLICKA, J.**, 2010. Understanding the Application of Raman Spectroscopy to the Detection of Traces of Life. *Astrobiology* 10, 229–243.
- MARTYNA, A., MICHALSKA, A., ZADORA, G.**, 2015a. Interpretation of FTIR spectra of polymers and Raman spectra of car paints by means of likelihood ratio approach supported by wavelet transform for reducing data dimensionality. *Anal. Bioanal. Chem.* 1–20.
- MARTYNA, A., MICHALSKA, A., ZADORA, G.**, 2015b. Interpretation of FTIR spectra of polymers and Raman spectra of car paints by means of likelihood ratio approach supported by wavelet transform for reducing data dimensionality. *Anal. Bioanal. Chem.* 1–20.
- MASSONNET, G.**, 1996. *Les Peintures Automobiles en Criminalistique* (Thèse de doctorat). Université de Lausanne.
- MASSONNET, G., GUEISSAZ, L., MUEHLEHALER, C.**, 2014. Paint: Interpretation, in: *Wiley Encyclopedia of Forensic Science*. John Wiley & Sons, Ltd.
- MASSONNET, G., STOECKLEIN, W.**, 1999a. Identification of organic pigments in coatings: applications to red automotive topcoats: Part II: Infrared spectroscopy. *Sci. Justice* 39, 135–140.
- MASSONNET, G., STOECKLEIN, W.**, 1999b. Identification of organic pigments in coatings: applications to red automotive topcoats: Part I: Thin layer chromatography with direct visible microspectrophotometric detection. *Sci. Justice* 39, 128–134.
- MASSONNET, G., STOECKLEIN, W.**, 1999c. Identification of organic pigments in coatings: applications to red automotive topcoats: Part III: Raman spectroscopy (NIR FT-Raman). *Sci. Justice* 39, 181–187.
- MAZEROLLES, G., DEVAUX, M.F., DUFOUR, E., QANNARI, E.M., COURCOUX, P.**, 2002. Chemometric methods for the coupling of spectroscopic techniques and for the extraction of the relevant information contained in the spectral data tables. *Chemom. Intell. Lab. Syst., Chemometrics* 2002 S.I. 63, 57–68.
- MAZEROLLES, G., HANAFI, M., DUFOUR, E., BERTRAND, D., QANNARI, E.M.**, 2006. Common components and specific weights analysis: A chemometric method for dealing with complexity of food products. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 81, 41–49.
- MCCREERY, R.L.**, 2000a. Magnitude of Raman Scattering, in: *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*. John Wiley & Sons, Inc., pp. 15–33.
- MCCREERY, R.L.**, 2000b. Dispersive Raman Spectrometers, in: *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*. John Wiley & Sons, Inc., pp. 149–219.

- MCCREERY, R.L.**, 2000c. Signal-to-Noise in Raman Spectroscopy, in: Raman Spectroscopy for Chemical Analysis. John Wiley & Sons, Inc., pp. 49–71.
- MCCREERY, R.L.**, 2000d. Calibration and Validation, in: Raman Spectroscopy for Chemical Analysis. John Wiley & Sons, Inc., pp. 251–291.
- MCCREERY, R.L., HORN, A.J., SPENCER, J., JEFFERSON, E.**, 1998. Noninvasive identification of materials inside USP vials with raman spectroscopy and a raman spectral library. *J. Pharm. Sci.* 87, 1–8.
- MICHALSKA, A., MARTYNA, A., ZIĘBA-PALUS, J., ZADORA, G.**, 2015a. Application of a likelihood ratio approach in solving a comparison problem of Raman spectra recorded for blue automotive paints. *J. Raman Spectrosc.* n/a-n/a.
- MICHALSKA, A., MARTYNA, A., ZIĘBA-PALUS, J., ZADORA, G.**, 2015b. Application of a likelihood ratio approach in solving a comparison problem of Raman spectra recorded for blue automotive paints. *J. Raman Spectrosc.* 46, 772–783.
- MICROTRACE LLC**, 2003. Green River Murders [Web page]. Microtrace LLC. URL <https://www.microtracellc.com/case-study/green-river-murders/> (accessed 8.9.15).
- MITTERMAYR, C.R., NIKOLOV, S.G., HUTTER, H., GRASSERBAUER, M.**, 1996. Wavelet denoising of Gaussian peaks: A comparative study. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 34, 187–202.
- MUEHLEHALER, C., GUEISSAZ, L., MASSONNET, G.**, 2013a. Forensic Paint Analysis, in: Houck, J.A.S.J.S.M. (Ed.), *Encyclopedia of Forensic Sciences*. Academic Press, Waltham, pp. 265–272.
- MUEHLEHALER, C., MASSONNET, G., BUZZINI, P.**, 2014a. Influence of the shaking time on the forensic analysis of FTIR and Raman spectra of spray paints. *Forensic Sci. Int.* 237, 78–85.
- MUEHLEHALER, C., MASSONNET, G., DEVITERNE, M., BRADLEY, M., HERRERO, A., DE LEZANA, I.D., LAUPER, S., DUBOIS, D., GEYER-LIPPMANN, J., KETTERER, S., MILET, S., BERTRAND, M., LANGER, W., PLAGE, B., GORZAWSKI, G., LAMOTHE, V., MARSH, L., TURUNEN, R.**, 2013b. Survey on batch-to-batch variation in spray paints: A collaborative study. *Forensic Sci. Int.* 229, 80–91.
- MUEHLEHALER, C., MASSONNET, G., ESSEIVA, P.**, 2014b. Discrimination and classification of FTIR spectra of red, blue and green spray paints using a multivariate statistical approach. *Forensic Sci. Int.* 244, 170–178.
- MUEHLEHALER, C., MASSONNET, G., ESSEIVA, P.**, 2011. The application of chemometrics on Infrared and Raman spectra as a tool for the forensic analysis of paints. *Forensic Sci. Int.* 209, 173–182.
- MUNSELL, A.H.**, 1919. A color notation. Munsell Color Co., New York.
- NAFIE, L.A.**, 2015. Recent advances in linear and non-linear Raman spectroscopy. Part IX. *J. Raman Spectrosc.* 46, 1173–1190.
- NAFIE, L.A.**, 2014. Recent advances in linear and nonlinear Raman spectroscopy. Part VIII. *J. Raman Spectrosc.* 45, 1326–1346.
- NAFIE, L.A.**, 2001. Theory of Raman Scattering, in: *Handbook of Raman Spectroscopy, Practical Spectroscopy*. CRC Press.
- NICHOLS, M.E., SEUBERT, C.M., WEBER, W.H., GERLOCK, J.L.**, 2001. A simple Raman technique to measure the degree of cure in UV curable coatings. *Prog. Org. Coat.* 43, 226–232.
- NISHINO, G., SUGIMOTO, H., NAKANISHI, E.**, 2012. Preparation and properties of acrylic melamine hard coating. *J. Appl. Polym. Sci.* 123, 307–315.
- NIST, U.D. OF C.**, 2013. NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical Methods [Web page]. URL <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/pri/section1/pri1.htm> (accessed 9.11.15).
- OFFICE FÉDÉRAL DE LA STATISTIQUE**, 2016. Véhicules routiers – parc, taux de motorisation [Web page]. URL <https://www.bfs.admin.ch/bfs/fr/home/statistiques/mobilite-transport/infrastructures-transport-vehicules/vehicules/vehicules-routiers-parc-taux-motorisation.html> (accessed 15.4.17).
- OTERO, V., SANCHES, D., MONTAGNER, C., VILARIGUES, M., CARLYLE, L., LOPES, J.A., MELO, M.J.**, 2014. Characterisation of metal carboxylates by Raman and infrared spectroscopy in works of art. *J. Raman Spectrosc.* 45, 1197–1206.
- PALENIK, C.S., PALENIK, S., GROVES, E., HERB, J.**, 2013. Raman Spectroscopy of Automotive and Architectural Paints: In situ Pigment Identification and Evidentiary Significance. US Dep. Justice NCJRS 243162.

- PALENIK, C.S., PALENIK, S., HERB, J., GROVES, E.**, 2011. Fundamentals of Forensic Pigment Identification by Raman Microspectroscopy: A Practical Identification Guide and Spectral Library for Forensic Science Laboratories. US Dep. Justice NCJRS 27050.
- PALLIPURATH, A., SKELTON, J., RICCIARDI, P., BUCKLOW, S., ELLIOTT, S.**, 2013. Multivariate analysis of combined Raman and fibre-optic reflectance spectra for the identification of binder materials in simulated medieval paints: Multivariate analysis of combined Raman and fibre-optic reflectance. *J. Raman Spectrosc.* 44, 866–874.
- PALLIPURATH, A., VÖFÉLY, R.V., SKELTON, J., RICCIARDI, P., BUCKLOW, S., ELLIOTT, S.**, 2014. Estimating the concentrations of pigments and binders in lead-based paints using FT-Raman spectroscopy and principal component analysis. *J. Raman Spectrosc.* 45, 1272–1278.
- PASCHOTTA, R.**, 2008. *Encyclopedia of Laser Physics and Technology*, 1 edition. ed. Wiley-VCH, Weinheim.
- PERARDI, A., ZOPPI, A., CASTELLUCCI, E.**, 2000. Micro-Raman spectroscopy for standard and in situ characterisation of painting materials. *J. Cult. Herit.* 1, Supplement 1, S269–S272.
- POILBLANC, R., CRASNIER, F.**, 2006. *Spectroscopies infrarouge et Raman*. EDP Sciences.
- POPOV, E.**, 2012. Introduction to Diffraction Gratings: Summary of Applications, in: Popov, E. (Ed.), *Gratings: Theory and Numeric Applications*. Presses universitaires de Provence.
- POZZI, F., PORCINAI, S., LOMBARDI, J.R., LEONA, M.**, 2013. Statistical methods and library search approaches for fast and reliable identification of dyes using surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS). *Anal. Methods* 5, 4205–4212.
- RAMAN, C.V.**, 1930. The molecular scattering of light, Nobel Physics 1930, in: *Nobel Lectures, Physics 1922–1941*. Elsevier, pp. 261–277.
- RAMAN, C.V., KRISHNAN, K.S.**, 1928a. A New Type of Secondary Radiation. *Nature* 121, 501–502.
- RAMAN, C.V., KRISHNAN, K.S.**, 1928b. Molecular Spectra in the Extreme Infra-Red. *Nature* 122, 278–278.
- RAMAN, C.V., KRISHNAN, K.S.**, 1928c. Rotation of Molecules Induced by Light. *Nature* 122, 882–882.
- RCMP PAINT DATA QUERY**, 2016. PDQ User Guide.
- RODRIGUEZ, J.D., WESTENBERGER, B.J., BUHSE, L.F., KAUFFMAN, J.F.**, 2011. Standardization of Raman spectra for transfer of spectral libraries across different instruments. *The Analyst* 136, 4232.
- ROPRET, P., CENTENO, S.A., BUKOVEC, P.**, 2008. Raman identification of yellow synthetic organic pigments in modern and contemporary paintings: Reference spectra and case studies. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 69, 486–497.
- ROSI, F., MILIANI, C., CLEMENTI, C., KAHRIM, K., PRESCIUTTI, F., VAGNINI, M., MANUALI, V., DAVERI, A., CARTECHINI, L., BRUNETTI, B.G., SGAMELLOTTI, A.**, 2010. An integrated spectroscopic approach for the non-invasive study of modern art materials and techniques. *Appl. Phys. A* 100, 613–624.
- ROTTENFUSSER, R., WILSON, E.E., DAVIDSON, M.W.**, 2014. ZEISS Microscopy Online Campus [Web page]. URL <http://zeiss-campus.magnet.fsu.edu/articles/basics/reflectedcontrast.html> (accessed 3.12.14).
- RYLAND, S.G., KOPEC, R.J.**, 1979. The Evidential Value of Automobile Paint Chips. *J. Forensic Sci.* 24, 10800J.
- RYLAND, S.G., SUZUKI, E.M.**, 2012. Analysis of Paint Evidence, in: Kobilinsky, L. (Ed.), *Forensic Chemistry Handbook*. John Wiley & Sons, Inc., pp. 131–224.
- SAVITZKY, A., GOLAY, M.J.E.**, 1964. Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures. *Anal. Chem.* 36, 1627–1639.
- SCHERRER, N.C., STEFAN, Z., FRANCOISE, D., ANNETTE, F., RENATE, K.**, 2009. Synthetic organic pigments of the 20th and 21st century relevant to artist's paints: Raman spectra reference collection. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, Raman Spectroscopy Applied to the Earth Sciences - Sensu Latu Selected papers from GeoRaman 2008, 8th International Conference on Raman Spectroscopy Applied to the Earth Sciences - Sensu Latu, June 2008 Ghent, Belgium 73, 505–524.

- SCHOONJANS, V., MASSART, D.L.**, 2001. Combining spectroscopic data (MS, IR): exploratory chemometric analysis for characterising similarity/diversity of chemical structures. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 26, 225–239.
- SCHULZE, G., JIRASEK, A., YU, M.M.L., LIM, A., TURNER, R.F.B., BLADES, M.W.**, 2005. Investigation of Selected Baseline Removal Techniques as Candidates for Automated Implementation. *Appl. Spectrosc.* 59, 545–574.
- SHAHEEN, M., MANOHARAN, R.**, 1999. Raman process analyzer calibration transfer through analyzer standardization. pp. 24–28.
- SHAVER, J.M.**, 2001. Chemometrics for Raman Spectroscopy, in: *Handbook of Raman Spectroscopy, Practical Spectroscopy*. CRC Press.
- SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C., MORILL, T.C.**, 1998. Identification spectrométrique de composés organiques. De Boeck Supérieur.
- SLATER, J.B., TEDESCO, J.M., FAIRCHILD, R.C., LEWIS, I.R.**, 2001. Raman Spectrometry and Its Adaptation to the Industrial Environment, in: *Handbook of Raman Spectroscopy, Practical Spectroscopy*. CRC Press.
- SMALLDON, K.W., MOFFAT, A.C.**, 1973. The Calculation of Discriminating Power for a Series of Correlated Attributes. *J. Forensic Sci. Soc.* 13, 291–295.
- SMILDE, A.K., WESTERHUIS, J.A., DE JONG, S.**, 2003. A framework for sequential multiblock component methods. *J. Chemom.* 17, 323–337.
- SMITH, B.C.**, 2011. *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Second Edition*. CRC Press.
- SMITH, E., DENT, G.**, 2004. *Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach: Smith/Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK.
- SMITH, T., GUILD, J.**, 1931. The C.I.E. colorimetric standards and their use. *Trans. Opt. Soc.* 33, 73.
- SOCRATES, G.**, 2004. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts, Third Edition*. ed. John Wiley & Sons.
- STEWART, S.P., BELL, S.E.J., ARMSTRONG, W.J., KEE, G., SPEERS, S.J.**, 2012. Forensic examination of multilayer white paint by lateral scanning Raman spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.* 43, 131–137.
- STOECKLEIN, W.**, 2001. The role of colour and microscopic techniques for the characterisation of paint fragments, in: *Forensic Examination of Glass and Paint, T&F Forensic Science Series*. CRC Press.
- STOECKLEIN, W.**, 1995. Forensic Analysis of Automotive Paints at the Bundeskriminalamt: Classification System. *Crime Lab. Dig.* 22, 96–97.
- STREITBERGER, H.-J., DÖSSEL, K.-F.** (Eds.), 2008. *Automotive Paints and Coatings*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.
- SUZUKI, E.M.**, 2014. Infrared Spectra of U.S. Automobile Original Finishes (Post - 1989). VIII: In Situ Identification of Bismuth Vanadate Using Extended Range FT-IR Spectroscopy, Raman Spectroscopy, and X-Ray Fluorescence Spectrometry. *J. Forensic Sci.* 59, 344–363.
- SUZUKI, E.M., CARRABBA, M.**, 2001. In situ identification and analysis of automotive paint pigments using line segment excitation Raman spectroscopy: I. Inorganic topcoat pigments. *J. Forensic Sci.* 46, 1053–1069.
- TALBERT, R.**, 2007. Paint Components, in: *Paint Technology Handbook*. CRC Press, pp. 55–73.
- TRZCIŃSKA, B., ZIĘBA-PALUS, J., KOŚCIELNIAK, P.**, 2013. Examination of Car Paint Samples Using Visible Microspectrometry for Forensic Purposes. *Anal. Lett.* 46, 1267–1277.
- TUSCHEL, D.**, 2014a. Practical Group Theory and Raman Spectroscopy, Part I: Normal Vibrational Modes. *Spectroscopy* 29.
- TUSCHEL, D.**, 2014b. Practical Group Theory and Raman Spectroscopy, Part II: Application of Polarization. *Spectroscopy* 29.
- TUTHILL, H., GEORGE, G.**, 1994. *Individualization: Principles and Procedures in Criminalistics*. Lightning Powder Company.

- VANDENABEELE, P.**, 2013. Raman Spectroscopy in Daily Lab-life, in: *Practical Raman Spectroscopy - An Introduction*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, pp. 101–148.
- VANDENABEELE, P.**, 2011. Evaluation of a spectral searching algorithm for the comparison of Raman band positions. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 80, 27–31.
- VANDENABEELE, P., HARDY, A., EDWARDS, H.G.M., MOENS, L.**, 2001. Evaluation of a Principal Components-Based Searching Algorithm for Raman Spectroscopic Identification of Organic Pigments in 20th Century Artwork. *Appl. Spectrosc.* 55, 525–533.
- WANG, Y., VELTKAMP, D.J., KOWALSKI, B.R.**, 1991. Multivariate instrument standardization. *Anal. Chem.* 63, 2750–2756.
- WEHRENS, R.**, 2011. *Chemometrics with R*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.
- WERT, R.**, 2010. Who Owns Who: An Automaker Family Tree [Web page]. *Jalopnik*. URL <http://jalopnik.com/5626658/who-owns-who-an-automaker-family-tree> (accessed 6.8.17).
- WESTERHUIS, J.A., KOURTI, T., MACGREGOR, J.F.**, 1998. Analysis of multiblock and hierarchical PCA and PLS models. *J. Chemom.* 12, 301–321.
- WHEELER, B., WILSON, L.J.**, 2011. *Practical Forensic Microscopy: A Laboratory Manual*. John Wiley & Sons.
- WILLIS, S., MCCULLOUGH, J., MCDERMOTT, S.**, 2001. The interpretation of paint evidence, in: *Forensic Examination of Glass and Paint*. CRC Press.
- WRIGHT, D.M.**, 2012. Sourcing Paint Smears: A Hate Crime Highlights the Utility of the Paint Data Query (PDQ) Database. *Can. Soc. Forensic Sci. J.* 45, 79–88.
- ZADORA, G., BROŽEK-MUCHA, Z.**, 2003. SEM–EDX—a useful tool for forensic examinations. *Mater. Chem. Phys.* 81, 345–348.
- ZHOU, W., GAN, Q., JI, J., YAO, N., WANG, J., ZHOU, Z., QI, X., SHI, J.**, 2016. Non-destructive identification of pigments printed on six Imperial China Engraved Coiling Dragon stamps. *J. Raman Spectrosc.* 47, 316–320.
- ZIEBA-PALUS, J.**, 1999. Selected cases of forensic paint analysis. *Sci. Justice* 39, 123–127.
- ZIĘBA-PALUS, J., BORUSIEWICZ, R.**, 2006. Examination of multilayer paint coats by the use of infrared, Raman and XRF spectroscopy for forensic purposes. *J. Mol. Struct.* 792–793, 286–292.
- ZIĘBA-PALUS, J., MICHALSKA, A.**, 2014a. Characterization of Blue Pigments Used in Automotive Paints by Raman Spectroscopy. *J. Forensic Sci.* 59, 943–949.
- ZIĘBA-PALUS, J., MICHALSKA, A.**, 2014b. Photobleaching as a useful technique in reducing of fluorescence in Raman spectra of blue automobile paint samples. *Vib. Spectrosc.* 74, 6–12.
- ZIĘBA-PALUS, J., MICHALSKA, A., WESEŁUCHA-BIRCZYŃSKA, A.**, 2011. Characterisation of paint samples by infrared and Raman spectroscopy for criminalistic purposes. *J. Mol. Struct.* 993, 134–141.
- ZIĘBA-PALUS, J., TRZCIŃSKA, B.M.**, 2013. Application of Infrared and Raman Spectroscopy in Paint Trace Examination. *J. Forensic Sci.* 58, 1359–1363.

ANNEXE A

**Raman analysis of multilayer automotive paints in forensic science:
measurement variability and depth profile**

Publié dans :

Journal of Raman Spectroscopy, **2014**, 45, 1285-1292.

Auteurs :

Lambert D., Muehlethaler C., Gueissaz L., Massonnet G.

Raman analysis of multilayer automotive paints in forensic science: measurement variability and depth profile[†]

Danny Lambert,* Cyril Muehlethaler, Line Gueissaz and Geneviève Massonnet



The aim of this work is to study the influence of several analytical parameters on the variability of Raman spectra of paint samples. In the present study, microtome thin section and direct (no preparation) analysis are considered as sample preparation. In order to evaluate their influence on the measures, an experimental design such as 'fractional full factorial' with seven factors (including the sampling process) is applied, for a total of 32 experiments representing 160 measures. Once the influence of sample preparation highlighted, a depth profile of a paint sample is carried out by changing the focusing plane in order to measure the colored layer under a clearcoat. This is undertaken in order to avoid sample preparation such a microtome sectioning. Finally, chemometric treatments such as principal component analysis are applied to the resulting spectra. The findings of this study indicate the importance of sample preparation, or more specifically, the surface roughness, on the variability of the measurements on a same sample. Moreover, the depth profile experiment highlights the influence of the refractive index of the upper layer (clearcoat) when measuring through a transparent layer. Copyright © 2014 John Wiley & Sons, Ltd.

Additional supporting information may be found in the online version of this article at the publisher's web site.

Keywords: Raman; forensic; chemometric; automotive paint; experimental design

Introduction

Paint analysis in forensic sciences includes automotive paint, graffiti, and household and is generally based on the comparison of a trace evidence with a reference sample.^[1]

The criminalist's objectives are both to identify the main components of a paint system and to compare the composition of a trace and a reference sample in order to infer on a potential common source. This involves a two-steps process: first a comparison based on the analytical results of the trace and reference sample is performed. This is then followed by an evaluative step to give information on the strength of the obtained results. For this purpose, the within and between variability must be considered, involving several analyses on a same sample and on samples of different sources. From the trace collection on a crime scene to the laboratory analysis, the paint samples will undergo various examinations, demanding different sample preparations.

Identification and comparison of paint samples are achieved by different techniques, including microscopy, microspectrophotometry, elemental analysis (X-ray fluorescence or scanning electron microscopy – energy dispersive X-ray analysis), Fourier-transform infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, and pyrolysis gas chromatography mass spectrometry.

Raman spectroscopy is appreciable as it requires few or no special sample preparation.^[2,3] A recent study^[4] demonstrates that Raman spectroscopy suffers from reproducibility problems, which could be problematic in the application of statistical treatments (chemometrics). Actually, when attempting to develop chemometric treatments to classify and compare Raman spectra, it is imperative to minimize the variability among

replicates of the same sample (defined as intra-variability) while maximizing it for variations between measures from different samples (intervariability). Therefore, the parameters that influence the distributions of the intravariability and intervariability must be optimized. The ideal situation would be when the two distributions do not overlap and when the intravariability is a narrow distribution, contrary to the intervariability, which is expected to be as broad as possible.^[5] To help reaching this goal, the factors having an important impact on the intravariability must be identified in order to minimize their influence.

When a multilayer paint sample is analyzed, two types of analysis procedures are frequently encountered: cross-section of the sample (realized with a microtome) for the analysis of the layers and the so-called direct analysis, which is realized without sample preparation. These two analysis procedures will be considered in this research.

In order to evaluate various selected parameters including sample preparation, a design of experiment (DOE) will be used in the first part of the study. This statistical technique presents numerous advantages, such as reducing the number of

* Correspondence to: Danny Lambert, School of Criminal Justice, University of Lausanne, UNIL-Sorge, Batochime, Lausanne, Vaud, CH-1015, Switzerland.
E-mail: danny.lambert@unil.ch

[†] This article is part of the special issue of the Journal of Raman Spectroscopy entitled "Raman in Art and Archaeology 2013" edited by Polonca Ropret and Juan Manuel Madariaga.

School of Criminal Justice, University of Lausanne, UNIL-Sorge, Batochime, Lausanne, Vaud, CH-1015, Switzerland

experiments to perform but also to better visualize and understand the impact of various tested factors on the response that we measure.^[6] In a second part, the data collected will be analyzed with chemometric tools such as principal component analysis to observe the data distribution. Finally, the last part of this study will demonstrate the possibilities and limitations of the analysis of an automotive colored layer through the varnish layer using depth profile measurement, thus avoiding any sample preparation.

Material and methods

Raman system and acquisition

The Raman system used in this study is a Raman Renishaw in Via equipped with a microscope Leica DM2500M. The laser source employed is a Renishaw near infrared 785 nm diode laser, with a maximum power of 172 mW at the sample (310 mW at source). The laser power is modulated so that there is no saturation of the detector for the samples considered (in this case, 0.05%). The grating is a 1200 l/mm, used for all experiments.

The wavenumber range considered is between 200 and 2000 cm^{-1} . Exposure time and the number of accumulations are defined for the experiments based on the experimental design. Data are acquired using the software 'Wire 3.4' by Renishaw, which allows imaging and mapping. All analyzes were performed at the same room temperature (23 °C) to limit the variability because of this parameter. The obtained spectra were then corrected (cosmic rays removing, baseline correction, smoothing, and normalization) using the software 'Omnic 8.2.387' by Thermo Fisher Scientific Inc. The intensities at each wavenumber were extracted in a matrix. Every experiment was reproduced in five replicates to evaluate the variability.

Design of experiments

This section is based on the theory of experimental designs described in specialized literature^[6] and on the website of the National Institute of Standards and Technology (NIST).

Selected parameters

The different parameters to be tested (named 'factor' in DOE) were chosen according to the objectives of this study and to their importance in a Raman analysis. Each parameter is described by two values, a high and a low level, in order to include them into the design of experiments. A summary of all tested factors and their levels are presented in Table 1. Choosing only two levels for each factor led to an exploratory experimental design, which

gave a quick overview of the effect of each factor on the considered response (in this case, the variability among replicates of a same sample).

The 'pigment type' parameter consists of two samples of automotive paint, with solid colors, without varnish or metallic particles. This kind of paint was chosen to minimize the intravariability because of the sample itself while keeping a sample close to what is encountered within forensics. Only the color coat of the paint system will be analyzed. It consists of a green paint coming from a 1996 Mercedes Sprinter, with the color code '6464 orchidgruen' and a red paint coming from a 1999 Fiat 600 with the color code '112/A rosso starter'.

Concerning the 'sample preparation' parameter, as described previously, it will consist of no preparation (will be called 'direct analysis' for a better readability) and cross-section samples. The latter were performed using the protocol describes in the work of Stoeklein.^[7] The resin used to make the inclusions is a Technovit 2000LC by Heraeus Kulzer. Finally, 5 μ cross-sections are performed using a Leica 2065 Jung Supercut microtome.

The 'laser' parameter as one of the essential parts of a Raman system will also be discussed. According to the study of Bell *et al.*,^[8] which compared different laser wavelengths including those available on the Raman system employed in this study (488, 514, 633, and 785 nm), it has been demonstrated that the 785 nm laser (near infrared) is optimal for reducing fluorescence. This wavelength will therefore be used for all measurements. The Raman system employed for this research allows controlling the spot size of the laser. The standard laser mode, so-called 'edge', corresponds to a small interaction surface on the sample, whereas the so-called 'streamline' mode corresponds to a larger spot size (normally used for Raman imaging). Figure 1 illustrates the interaction surface (on the sample) in function of the laser mode and the magnification considered.

As illustrated, the laser spot size is dependent of the objective employed. The 'objective' parameter will then be considered in the design of experiment. Furthermore, the depth of field is also dependent of the objective and thus could influence the repeatability of the measurements. Among the four available magnifications (5x, 20x, 50x, and 100x), the two most commonly used have been selected: the low level is the 20x objective (numerical aperture (NA) 0.40) and the 50x (NA 0.75) for the high level.

Usually, the measurements of paint samples in Raman spectroscopy are made on glass slides, which is quite suitable for the use of the microscope coupled to the Raman system. However, depending of the depth of the paint layer analyzed, the *support* parameter may create interferences on the obtained spectrum. Moreover, it must be noted that samples are exposed to a high energy produced by the laser radiation, which will lead to a thermal radiation of the sample and therefore will interfere with the Raman scattering of the considered paint. The use of aluminum slides allows a better thermal diffusion, which reduces this kind of impact on the obtained spectra.^[9,10] These two different surfaces will thus be considered in the DOE.

The Raman signal being sometimes very low, it is common to perform a number of *accumulations*, that is to say the addition of several spectra measured successively, to obtain a better signal. The values selected for the DOE are 1 and 5, respectively for the low and the high level of this parameter. In the same way, it is possible to improve a weak Raman signal by modulating the *exposure time* of the CCD (the Raman detector being a Charged-Coupled Device), which is also included in the DOE (with 10 s and 50 s as low and high level).

Table 1. Summary of factors and their levels considered in the design of experiment

Factor	Low level	High level
Pigment	Green	Red
Sample preparation	5 μ m cross section	Direct (no preparation)
Laser mode	Edge	Streamline
Objective	20x	50x
Support	Glass	Aluminum
Accumulations	1	5
Exposure time	10 s	50 s

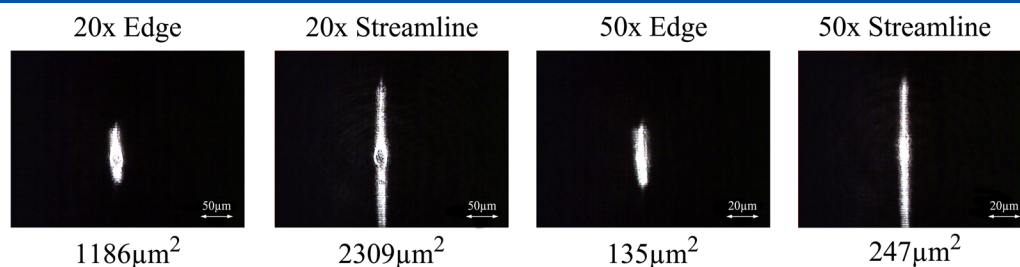


Figure 1. Laser spot size represented depending on the objective (20x or 50x) and on the laser mode (edge or Streamline). Under the images, the approximated surfaces are indicated in μm^2 .

Choice of the response

The intra-variability of Raman spectra of a sample is evaluated with the median of relative standard deviations (RSD) of the intensity in function of the wavenumber. It is desirable to calculate a RSD when comparing data sets of different scales, because the RSD expresses the deviation from the average, in percentage.^[11] RSD distribution of the measurements obtained at the same design point (i.e. same analytical conditions) is then calculated. The median of the latter is chosen as the measure of variability between replicates, preferably to the average to avoid the influence of extreme values. Then, these medians can be compared between the different points of the design.

Fractional full factorial design

The DOE chosen in this study consists of a 'fractional full factorial design' as a tool for determining which of the selected factors have the most influence on the variability of Raman spectra measured on a same sample.

A full factorial design consists of a plan of experiments where all combinations of all levels of each factor are taken into account. For example, a full factorial design of three factors each of them having two levels will give eight (2^3) experiments to conduct. Considering the seven factors of this study, 128 experiments (2^7) should be conducted, which represents 640 acquisitions, because five replicates have to be performed in order to evaluate the variability of the measurements. This number of experiments being considerable and hardly realizable in a short period, it is imperative and convenient to proceed to a reduction using a fractional full factorial design. This statistical procedure implies taking into account a specific fraction of a full factorial design. In this case, the fraction considered is a quarter of the full factorial design. This means that only 32 experiments (corresponding to 160 spectra to acquire) will be performed instead of 128 before. The work plan for this design is described in Table S1 (Supporting Information).

Splitting the full factorial design has the advantage of limiting the number of experiments, but implies a loss of information. Indeed, by taking into account that part of the full factorial design, some of the principal effects will be confused with interactions of three or four factors. These are listed in Table S2 (Supporting Information).

The effect of each factor on the considered response is calculated as follows^[6]:

$$\text{Effect factor } X = \sum \frac{y_h}{n/2} - \sum \frac{y_l}{n/2}$$

Where

- y_h is the response of the experiments where the high level of X is considered.
- y_l is the response of the experiments where the low level of X is considered.
- n is the total number of experiment to realize (in this case 32).

The experiments are realized in a randomized order, which allows avoiding responses influenced by factors not taken into account in the DOE, as humidity or ambient luminosity, for example.

Principal component analysis

The principal component analysis (PCA) consists of defining the information in a linear combination of all considered variables. This means to practice a change of axes, where the starting system of axes (composed in this case of 1930 variables, corresponding to the wavenumbers considered) is transformed in a new system in the direction of the maximum variance and where all axes are orthogonal.^[11] Indeed, when one wishes to analyze spectroscopic data sets, the variables, corresponding to the wavenumbers, are considerable and make a graphical representation impossible to interpret. The different principal components (PCs) are calculated so that they explain the total variance in a decreasing way. The first component represents the largest variance, followed by the second component and so on, until 100% of the total variance is explained. By doing so, the PCA can limit the number of variables from 1930 to only two PCs, for example, explaining a large majority of the variance. It is therefore possible to graphically observe the data (of all intensities), their dispersion, and thus deducing potential groups.

The pretreatment and chemometric analyzes performed in this study follow the procedure already proven in the field of forensic paint analysis.^[12]

The results presented have been achieved with the statistical software 'Unscrambler X 10.1' by CAMO Software AS and with the open source software 'R 2.13.0'.

Depth profile experiment

The Raman system employed in this study allows depth series acquisition, moving the microscopic stage in micron scale, and thus focusing the laser beam under the surface of the analyzed sample. This process allows measuring the basecoat of a paint system through its clearcoat, and thus avoiding a sample preparation.

This procedure requires a confocal configuration of the Raman system in order to capture exclusively the signal from the chosen focal plane, reducing the signal from the surroundings. Some studies have demonstrated the limitations of such process,

because of the confocal system and the difficulties of targeting the desired focal plane.

Some authors have demonstrated, in the field of confocal Raman microscopy,^[13,14] that confocal depth profile acquisitions are limited by the confocal system and especially by the microscopic objective used. Indeed, the standard objectives are not immersion-objectives, which lead to refraction of the laser beam through the transparent material under which the analysis should be carried out. As this material has a different refractive index than the air between the sample and the objective, a correction should be applied. This means that when moving the microscopic stage of a desired number of microns, the actual focal plane will be deeper in the sample as shown in the study of Everall.^[14]

In order to determine the effective focal plane measured in the depth profile experiment, the Equation (1), derived from Everall's study,^[14] is used. It expresses the depth resolution related to the NA of the objective, the position of focus (Δ), and the refractive index of the transparent medium (n). Everall^[14] then expresses the effective interaction area as described in the Equation (2).

$$DR = \Delta \left\{ \left[\frac{NA^2(n^2 - 1)}{1 - NA^2} + n^2 \right]^{\frac{1}{2}} - n \right\} \quad (1)$$

$$n\Delta < \text{Interaction area} < n\Delta + DR \quad (2)$$

The sample used for this experiment is an automotive paint chip coming from a solid blue Fiat Punto released in 2000, color code 462 'sprint blue'. Four layers have been observed (primer, primer surfacer, basecoat, and clearcoat) and measured using a microscope after sectioning a part of the paint chip. The measurements of each layer are presented in Table 2.

The objective used is a 100× magnification with a NA of 0.85. The refractive index of the clearcoat layer has been estimated to 1.6 according to Nishino *et al.*,^[15] as it is composed of an acrylic-melamine-styrene copolymer. The determination of the composition of the clearcoat has been achieved using a Fourier-transform infrared spectrometer from Thermo Nicolet, in transmission on a KBr pellet.

The Raman depth profile analysis is performed from 20 μm above the surface (noted with a positive sign) to 44 μm under the surface (noted with a negative sign), with a step size of 4 μm. Firstly performed in the entire spectral range from 200 to 2000 cm⁻¹, and then centering on a specific region (813–1188 cm⁻¹) corresponding to the most intense peak (1001 cm⁻¹) coming from the composition of the clearcoat and not present in the spectrum of the basecoat. Figure 2 illustrates the paint system and the different focal planes of the laser beam through the sample.

The analysis of the contribution of the two layers depending of the depth of focus is realized with the signal to baseline ratio at 1001 and 1141 cm⁻¹, which corresponds respectively to the

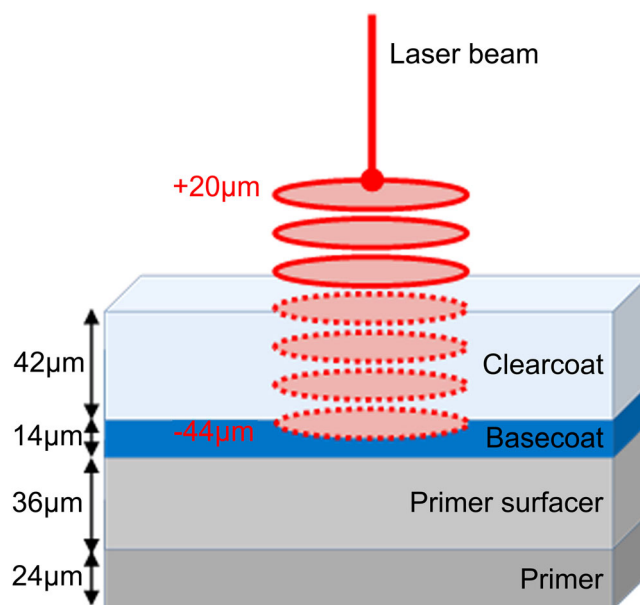


Figure 2. Depth profile: illustration of the paint system with the thickness of the layers. The laser is focused on different focal planes, from 20 μm above (indicated with a positive sign) the surface of the sample to 44 μm under (indicated with a negative sign) the surface.

contribution of the clearcoat and the basecoat. Moreover, this analysis is verified with a direct least square algorithm (DCLS, from Wire 3.4) that fits the spectrum of the desired component to the spectrum of interest. To accomplish this analysis, the spectra of, respectively, the clearcoat and the basecoat were measured separately on a cross section of the paint chip in the region of interest.

Surface influence – roughness measurement

Once the hypothesis of a potential influence of the surface appearance postulated, this assumption was investigated through the following experiment. The automotive paint from the previous section was again analyzed perpendicularly directly on the inclusion (used for cross sectioning) in the same manner as the cross-section experiment. The inclusion was then polished with alumina and reanalyzed with the exact same conditions. The variability of these measurements was also observed with the density distribution of RSDs, as mentioned previously. In order to illustrate the differences of surfaces between inclusion and cross section of paint chips, images have been acquired using a Nanofocus μScan laser profilometer, and the average surface roughness (R_a) have been measured.

In order to compare the results of the latter experiment to a standard material, the NIST SRM2241 (intensity standard material for the 785 nm laser) was then measured. This standard glass is composed of two different surfaces: one frosted flat and one smooth flat.^[16] Normally, measurements for standardization must be carried out on the frosted side, allowing better focusing, especially for macro Raman systems. In the present study, Raman spectra of SRM2241 were acquired on both sides of the glass with five replicates and the RSD density function and median was then calculated as previously. Additionally, the surface average roughness of both sides is measured with the laser profilometer and compared to the literature.^[16]

Table 2. Thickness for every layer of the paint system

Layer	Thickness (μm)
Clearcoat (transparent)	41.6 ± 0.7
Basecoat (blue)	14.3 ± 0.1
Primer surfacer	35.8 ± 0.8
Primer	23.8 ± 0.3

Results and discussion

Design of experiment

The effects of the seven main factors on the variability of the signal are shown in Fig. S1 (Supporting Information). This graphic represents the quantiles of a half-normal distribution as a function of the value of the effects of each considered factor. To interpret this graph, a least-squares line is added. If the considered effects deviate from the line, this implies that they influence more significantly the response (in this case the median of RSD).

The influence of sample preparation on the variability is highlighted with an ellipse. Sample preparation seems to be the only parameter that significantly influences the intravariability of measurements. This result is confirmed by the analysis of the significance of the effect of each factor presented in Table 3, where the effect of sample preparation is the only parameter considered significant (p -value = 0.0485).

After analyzing how sample preparation influences the response variability, it appears that direct analyses imply less variability than those using cross sections. This conclusion was corroborated by a second series of experiments where only the 'sample preparation' factor was varied.

The type of experimental design used in this study is justified only because it is used as a screening tool to identify the main factors that influence the most the considered response. These DOE's results are then dependent on the choice of main parameters. Indeed, the laser power, the confocal mode or the ambient temperature could have been included in this design. The factors considered the most important were selected, but it is essential to remember that these are not exhaustive.

In order to interpret more correctly the influence of the sample preparation observed in this study, it should be noted that the effect of this factor, can be confused with the interactions of several other parameters. Actually, the sample preparation factor is confused, for example, with the interaction between the pigment type, the laser mode, the objective, and the exposure time (cf. Table S2, Supporting Information). However, these interactions of fourth order seem unlikely and are therefore neglected in the interpretation of the results.

Principal component analysis

A PCA is realized on the whole data set, together in a matrix, to observe the dispersion of the data. The scores of the first two PCs of the data are presented in Fig. 3. The data are illustrated with different shapes depending on the type of sample preparation and paint considered.

These results demonstrate the importance of the sample preparation parameter on the variability of the measurements,

Table 3. Effect values of the main parameters and their significance

Factor	Significance	Effect value	p-value
Pigment	NS	1.9869	0.3721
Sample preparation	S	-4.5405	0.0485
Laser mode	NS	-1.1863	0.5921
Objective	NS	-0.9230	0.6764
Support	NS	0.8343	0.7059
Accumulations	NS	2.8498	0.2044
Exposure time	NS	-0.8508	0.7004

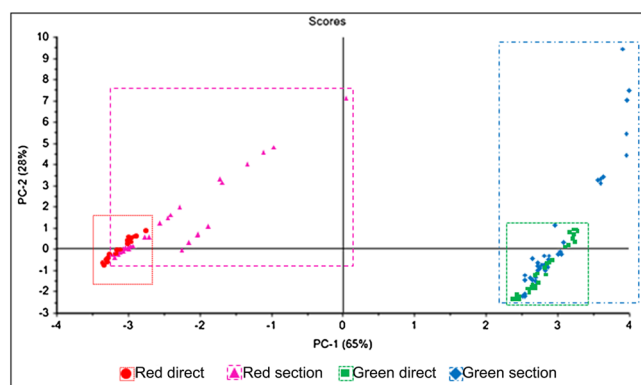


Figure 3. Principal component analysis: scores of the first two principal components, representing 93% of the total variance. Circles and triangles (on the left) are the analyses of the red paint. Squares and diamonds (on the right) are the analyses of the green paint. The scores are of different shape depending of the sample preparation in order to observe the effect of this factor on such chemometric treatment: circles and squares are direct analysis, whereas triangles and diamonds are cross-section analysis. The dispersions of the data are highlighted with squares. (This figure is available in colour online at wileyonlinelibrary.com/journal/jrs.)

the direct spectra being less dispersed (distribution of PC scores) than the cross sections for both samples considered. The dispersion of the measurements is not an important issue in this simple example, because the separation between the red and the green samples is still possible. However, in a forensic application to differentiate two car paints from the same color, it is obvious that this important variability between replicates could lead to the overlap of the distributions of the two samples. This overlapping could thus impede the determination of a potential source of a paint trace.

This observation is corroborated by the loadings of the two PCs (the loadings representing the individual influence of the variables on the total variance for a considered PC), which shows that PC1 is mainly influenced by the peaks of the pigments constituting the two paint samples. The second PC is conversely mainly influenced by the baseline variations, which are greater with cross-section samples.

Depth profile experiment

As nowadays, most of the car paint systems present a clearcoat layer, the following experiment tries to demonstrate the possibility of analyzing the colored layer directly through the clearcoat, thus avoiding a cross-section preparation.

The spectra of the clearcoat and the colored layer are presented in Fig. 4, which were measured separately on a cross section before the experiment.

The clearcoat presents some intense peaks near 1000 cm^{-1} , which could influence the acquisition of the colored layer through this latter. The results of depth experiment is presented in Fig. 5, which represents the component analysis (direct classical least square, DCLS with Wire 3.4 software from Renishaw) of two peaks in the 1000 cm^{-1} region depending on the depth of focus. The first peak (1001 cm^{-1}) is related to the clearcoat and the second one (1141 cm^{-1}) to the basecoat. The peaks have been chosen in the same region for practical reasons and are only present in the considered layers. These results demonstrate the progressive decrease of the clearcoat component as the measurement is realized deeper and on the same time the progressive increase of the basecoat component,

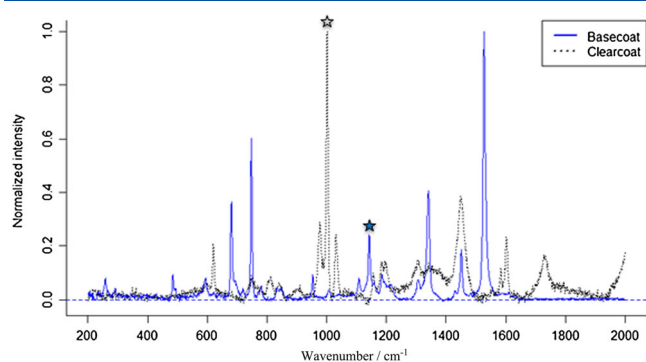


Figure 4. Normalized Raman spectra of the basecoat (continuous line) and of the clearcoat (dotted line). The chosen representative peak is highlighted with a star for each considered layer.

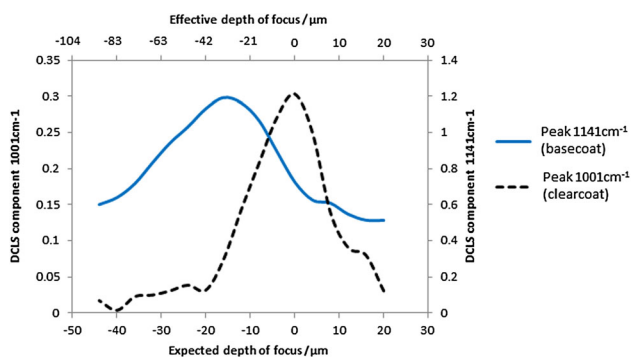


Figure 5. Direct least square component analysis: the contributions of the basecoat (peak 1141 cm^{-1}) and of the clearcoat (peak 1001 cm^{-1}) are presented, depending of the depth of focus. The left vertical axis is the value of the contribution of the clearcoat (dotted line). The right vertical axis represents the value of the contribution of the basecoat (continuous line). The expected depth of focus is described by the bottom horizontal axis, which represents the settings of the z-axis of microscopic stage. The top horizontal axis represents the effective depth of focus, considering the refractive effect of the laser through the clearcoat. The origin is set on the surface of the sample, negative values being focal planes under the surface.

as expected theoretically. This is also confirmed with the signal to baseline ratios for the two considered wavenumbers (Fig. S2, Supporting Information).

The limit between the clearcoat and the basecoat can then be estimated to $20\text{ }\mu\text{m}$ under the surface, which is in contradiction with the thickness of the layers presented in Table 2. However, this does not take into account the refraction effect discussed earlier. Table 4 summarizes the different effective depths calculated on the basis of the experimental conditions according to Equations (1) and (2). The estimated limit of $20\text{ }\mu\text{m}$ is emphasized in *italic*.

Taking into account the correction factor calculated before, the threshold between the two different layers can be set between $32\text{ }\mu\text{m}$ and $51\text{ }\mu\text{m}$, which is coherent with the real thickness measured on the cross section ($\sim 42\text{ }\mu\text{m}$). Thus, measuring with an expected depth of $-25\text{ }\mu\text{m}$ will avoid the influence of the clearcoat. In the same manner as for the experimental design, the median of RSD (as the metric for variability) is calculated depending on the different sampling procedure. Once again, the results seem to support the assumption that direct analyses, even through a clearcoat, present less variation than using cross sections.

Table 4. Corresponding effective interaction area for considered expected depth of focus

Expected depth (μm)	Effective interaction area (μm)	
	Lower limit	Higher limit
Δ	$n\Delta$	$n\Delta + DR$
-4	-6	-10
-8	-13	-21
-12	-19	-31
-16	-26	-41
-20	-32	-51
-24	-38	-62
-28	-45	-72
-32	-51	-82
-36	-58	-93
-40	-64	-103
-44	-70	-113

Figure 6 illustrates the difference of variability between the depth profile experiment and the cross-section analysis. The narrower and weak median density function of the RSDs for the depth profile experiment (dotted line) demonstrates that even through the clearcoat, the variability remains better analyzing directly than using cross sections.

It must be noted that for practical reasons, the best focus plane could also be determined by acquiring one peak of the basecoat with 1s successive analyzes until a maximum signal-to-baseline is reached.

Surface influence – roughness measurement

The possible causes of those variability differences depending on the sample preparations were explored. Among these, it may be cited the thickness of the sample and its orientation, the surface profile or the inhomogeneity of the paint.^[17] The latter has been explored repeating the experiment on several car paints. As the same observations were made, it is unlikely that this could have a real impact on the variability. The influence of the sample thickness has also been rejected with another series of experiment where cross sections of varied thickness (from 2 to $20\text{ }\mu\text{m}$) have been analyzed and the variability of the spectra compared with the direct analysis, leading to the same RSD differences regardless of the thickness.

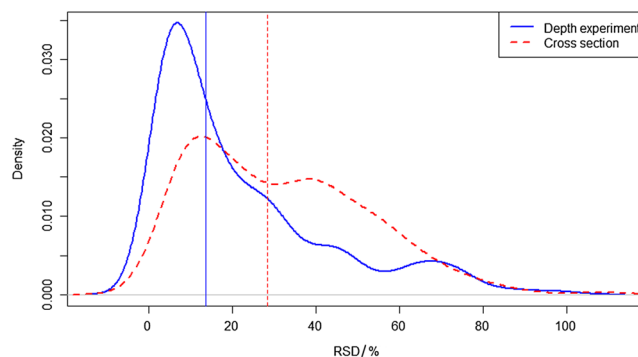


Figure 6. Relative standard deviations distribution of the replicates from the depth profile experiment (continuous line) compared with the usual cross-section analysis (dotted line). Medians of the respective distributions are represented with vertical lines.

Raman spectroscopy results can be sensitive to polarizing effects respectively to the orientation of the considered sample.^[18] The hypothesis of that possible cause has been explored with another series of experiments analyzing cross sections prepared with the sample placed parallel to the surface, and not perpendicularly as usual, and compared with the direct analysis. The same differences being observed, this hypothesis has also been rejected.

It has to be noticed that the focus plane is an important issue in Raman spectroscopy because this technique is an optic-based analysis. Indeed, if the surface being analyzed is not flat, the focus plane must be adapted in a series of measurements. In the present study, the focus plane was adjusted so that all five measurement points were in focus, in order to avoid that kind of unwanted variability.

Finally, the hypothesis of the surface aspect as a potential cause of the variability differences observed was investigated. The paint chip embedded perpendicularly in the resin (called inclusion) was first analyzed and then polished for a second series of measurements. Figure 7 highlights the differences of RSDs distribution between raw inclusion and polished inclusion analysis. It can be noticed that with a median of RSD less than 2%, the polished inclusion experiment appeared to be the least variable conditions of all the ones tested in this research.

In order to better visualize the surface differences between the different types of sample preparation, the cross section and the embedded polished paint chip (inclusion) have been observed using a laser profilometer. The 3D representation of the surface profiles are presented in Fig. S3 (Supporting Information).

The average surface roughness measurements are summarized in Table 5. These results show that the cross sectioning sampling process presents a greater surface irregularity compared with the

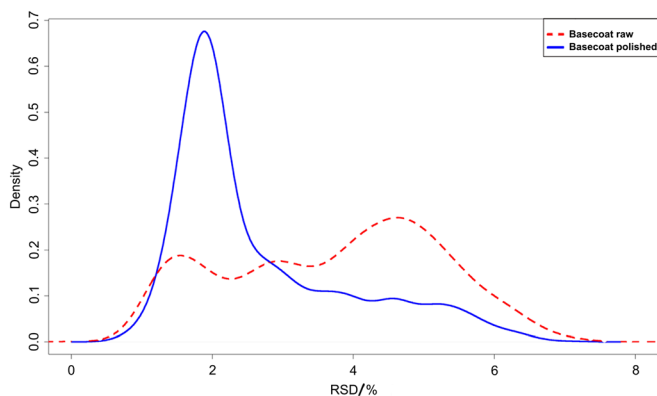


Figure 7. Relative standard deviations distribution of the replicates from the polished inclusion (continuous line) compared with the raw inclusion analysis (dotted line).

Table 5. Average surface roughness (R_a) of the blue paint considered, depending of the sample preparation, and of the National Institute of Standards and Technology standard SRM2241

Sample	Sampling process	R_a (μm)
Blue Fiat Punto paint chip	Cross-section	0.399
	Polished inclusion	0.287
SRM2241	Smooth side	0.060
	Frosted side	1.080

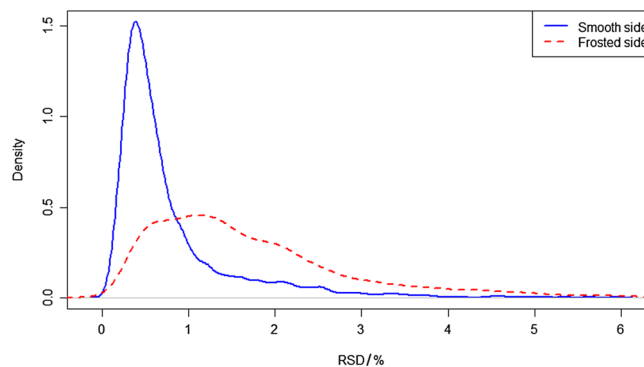


Figure 8. Relative standard deviations distribution of the replicates from the smooth side (continuous line) compared with the frosted side (dotted line) from the National Institute of Standards and Technology standard glass SRM2241.

polished inclusion. This finding supports the hypothesis that the measured variability is dependent on the surface roughness of the considered sample.

This hypothesis is supported by the analysis of the standard material (NIST SRM2241), which shows two distinct surface roughness values depending on the smooth or frosted side of the glass (Table 5). The frosted value is within the range determined by Choquette *et al.*^[16] between 0.93 μm and 1.26 μm . Figure 8 illustrates the RSD density functions for the frosted and the smooth side, respectively, and confirms the less variation of a smooth side compared with the frosted one. The median of RSDs are 1.41% and 0.53%, respectively, for the frosted and the smooth side of the standard on the whole spectral range (200–3500 cm^{-1}).

Conclusion

The Raman measurement variability on car paint sample has been explored through main factors. Among those, the sample preparation is the only one influencing significantly the variability, as shown in the design of experiment.

These variability differences have shown a great influence on the results of chemometrics, as PCA, which lead to differences of data distributions and thus conducting to a potential overlap of distinct populations.

Direct analyses (no sample preparation) present less variability than cross sections and should then be preferred when the two options are available. As nowadays, most of car paints present a clearcoat, it has been demonstrated that, even through the transparent medium, the direct analysis is still less variable. This can be achieved with a confocal Raman system in a depth profile configuration.

The potential causes explaining the difference of variability observed were explored. The inhomogeneity of the paint application, the sample thickness and the sample orientation were excluded as possible causes by a series of experiments.

The surface roughness of the sample is the retained hypothesis for explaining the differences of variability observed. Indeed, polished surfaces produce less variability on the Raman spectra and should then be preferred to rougher surfaces.

This surface consideration can be explained by the scattered signal, which is not the same in all the directions depending on the surface geometry. Those considerations are also cited for

microspectrophotometry used for color measurements of paint samples in forensic science.^[19]

Finally, those recommendations should be taken into account when dealing with Raman analyses of car paints and especially in the purpose of creating a database.

References

- [1] B. Caddy, *Forensic Examination of Glass and Paint*, CRC Press, London and New York, **2001**.
- [2] P. Buzzini, G. Massonnet, F. Monard Sermier, *J. Raman Spectros.* **2006**, *37*, 922.
- [3] G. Ellis, M. Claybourn, S. E. Richards, *Spectrochim. Acta A. Mol. Spectros.* **1990**, *46*, 227.
- [4] R. S. Das, Y. K. Agrawal, *Vib. Spectros* **2011**, *57*, 163.
- [5] S. Locicero, P. Esseiva, P. Hayoz, L. Dujourdy, F. Besacier, P. Margot, *Forensic Sci. Int.* **2008**, *177*, 199.
- [6] D. R. Cox, N. Reid, *The Theory of the Design of Experiments*, Chapman and Hall/CRC, Boca Raton, **2000**.
- [7] W. Stoecklein, in *Forensic Examination of Glass and Paint*, (Ed.: B. Caddy), CRC Press, London and New York, **2001**, pp. 143.
- [8] S. E. J. Bell, L. A. Fido, S. J. Speers, W. J. Armstrong, *Appl. Spectrosc.* **2005**, *59*, 100.
- [9] G. Massonnet, W. Stoecklein, *Sci. Justice* **1999**, *39*, 181.
- [10] C. P. Marshall, H. G. M. Edwards, J. Jehlicka, *Astrobiology* **2010**, *10*, 229.
- [11] M. J. Adams, in *Chemometrics in Analytical Spectroscopy*, 2nd ed (Ed.: M. J. Adams), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2004**, pp. 1.
- [12] C. Muehlethaler, G. Massonnet, P. Esseiva, *Forensic Sci. Int.* **2011**, *209*, 173.
- [13] K. J. Baldwin, D. N. Batchelder, *Appl. Spectrosc.* **2001**, *55*, 517.
- [14] N. J. Everall, *Analyst* **2010**, *135*, 2512.
- [15] G. Nishino, H. Sugimoto, E. Nakanishi, *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *123*, 307.
- [16] S. J. Choquette, E. S. Etz, W. S. Hurst, D. H. Blackburn, S. D. Leigh, *Appl. Spectrosc.* **2007**, *61*, 117.
- [17] J. M. Chalmers, H. G. M. Edwards, M. D. Hargreaves, *Infrared and Raman Spectroscopy in Forensic Science*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, **2012**.
- [18] L. A. Nafie, in *Handbook of Raman Spectroscopy*, (Eds.: I. R. Lewis, H. G. M. Edwards), Taylor & Francis Group, LLC, New York, **2001**, pp. 1.
- [19] ASTM E2808-11, *Standard Guide for Microspectrophotometry and Color Measurement in Forensic Paint Analysis*, ASTM International, West Conshohocken, **2011**.

Supporting information

Additional supporting information may be found in the online version of this article at the publisher's web site.

ANNEXE B

Combining spectroscopic data in the forensic analysis of paint: Application of a multiblock technique as chemometric tool

Publié dans :

Forensic Science International, **2016**, 263, 39-47.

Auteurs :

Lambert D., Muehlethaler C., Esseiva P., Massonnet G.



Combining spectroscopic data in the forensic analysis of paint: Application of a multiblock technique as chemometric tool



Danny Lambert^{a,*}, Cyril Muehlethaler^{b,c}, Pierre Esseiva^a, Geneviève Massonnet^a

^a School of Criminal Justice, University of Lausanne, UNIL-Sorge Batochime, CH-1015 Lausanne-Dorigny, Switzerland

^b City College of New York, Department of Chemistry, 10031 New York, USA

^c Metropolitan Museum of Art, Department of Scientific Research, 10028 New York, USA

ARTICLE INFO

Article history:

Received 5 February 2016

Received in revised form 9 March 2016

Accepted 25 March 2016

Available online 2 April 2016

Keywords:

Raman

FTIR

Forensic

Paint

Chemometrics

Multiblock

ABSTRACT

A study (Muehlethaler et al. [9]) has demonstrated the application of chemometrics for the analysis of domestic red paints. The paints have been analyzed with IR and Raman spectroscopies. As a result of these analyses, exploratory techniques, such as principal component analysis (PCA) and hierarchical clusters analysis (HCA) have been applied to both IR and Raman spectra. This allowed to observe the structure of the data among those red paints, and infer potential groups among them and to propose a classification model based on their chemical composition. IR spectroscopy showed group patterns related mainly to the binder and extender composition of the paints, whereas Raman spectroscopy data were mainly related to the pigment composition.

The aim of the present study is to evaluate the potential of a Multiblock algorithm applied to the same data set. The concept of Multiblock, as a chemometric tool, is to combine data from several different analytical techniques in order to visualize most of the information at once. IR and Raman spectroscopy are then considered as “blocks” of data of the same dataset. One algorithm called common component and specific weight analysis (CCSWA) has been used in order to produce independent PCAs for each block, and the combined (common) information in a score plot. The results of this study showed group patterns of the analyzed paints, related to both binder and pigment compositions in one single score plot. Moreover, the number of groups observed with the multiblock representation (20 groups) is higher than independent PCAs projections (12 and 7 groups for IR and Raman respectively). This new application of chemometrics showed a great potential in forensic science, as practitioners often use a combination of several analytical techniques in order to characterize samples. This could be helpful when multiple and complementary analytical techniques are used in order to characterize and compare paint samples.

© 2016 Elsevier Ireland Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The analysis of paint samples in criminal cases involve the characterization of multiple compounds present in the paint mixture analyzed. From the binder to pigments, through extender materials and additives, the forensic scientist will deploy a variety of analytical techniques in order to characterize as completely as possible the mixture of those constituents.

The analytical sequence is thus following well-known forensic principles: from general to specific techniques, and from non-destructive to destructive techniques. Indeed, analyses allowing

the general description of samples will be applied before the more advanced ones, which will describe the smallest constituents of paints. Likewise, methods which are less destructive will be preferred to destructive ones, in order to preserve the sample from unnecessary damages [1]. An agreed complete sequence in the field of paint analysis demonstrates the significant number of analytical techniques available to a paint examiner [2]. Among those, spectroscopic techniques, and especially Fourier-transform infrared (FTIR) and Raman spectroscopies are widespread in the characterization of paint components. Raman and FTIR are particularly appreciable for their complementarity, as they are both measuring vibrational transitions of molecular bonds in the paint mixture. Based on selection rules for determining Raman and/or IR active molecular bonds, the use of both techniques allow better characterization and possibly further

* Corresponding author. Tel.: +41 021 692 46 28.

E-mail address: danny.lambert@unil.ch (D. Lambert).

discrimination between samples. FTIR provide information mostly about binder type [3–6], where Raman is predominantly related to pigments that are present in the paint samples [5,7,8].

In a complete analytical sequence (e.g. comprising optical examination and chemical analyses), results of the different analyses of the sequence have to be interpreted. Independent evaluations or comparisons are thus often made. In the particular case of mentioned spectroscopies, the great amount of data produced can be treated with chemometric tools, which allows the visualization and classification of complex data matrices related to chemical composition. Those tools allow extraction of data structure and useful information in the characterization of chemical compounds, as well as discrimination among samples. Nevertheless, the combination of information provided by different analytical results can be tedious and complicated. The results can be indeed interpreted separately for every analytical technique, and then combined in a single characterization, as it has been done by Muehlethaler et al. [9] with domestic red paints analyzed with both Raman and IR spectroscopies. The idea developed through the application of multiblock technique, is to combine the results of both spectroscopies together, in order to make the interpretation step easier.

In order to illustrate the difficulty of combining different kind of information, a simple example is represented in Fig. 1. Let an unknown sample constituted of a wine glass containing a red liquid to be analyzed and characterized with two different analytical techniques. The shape of the glass can be analyzed on one side (block1), while the color of the contained liquid can be analyzed on the other side (block2). Chemometric tools can be applied separately on every analytical technique, in order to characterize the unknown sample by the comparison with known samples. Considered separately, those tools allow the association of the unknown sample with one class (for shape and color), each of which containing several objects. The combination of both information at the same time, illustrated in the left side of Fig. 1, can lead to a better discriminating power, limiting the undifferentiated known samples as shown with the only red wineglass represented. Moreover, this simple example try to

demonstrate the easier representation of the data structure when both information are considered at the same time.

This kind of data combination can be achieved with so-called multiblock techniques. There exist numerous multiblock algorithms, such as Sum-PCA [10–12], CPCA [13], HPCA [13,14] and CCSWA [15–18]. The common idea in those algorithms is to highlight potential links between different data sets [14]. Variations within and between-blocks are highlighted by the determination of latent variables, or principal component, which are common within data blocks. A block is a data matrix with a number of columns related with measured variables, and a number of lines corresponding to the different samples/analyses. Different configurations between blocks and their dimensions are possible [14]. Among those, the present study will focus on the configuration defined by blocks having different variables for the same objects/analyses considered, as illustrated in Fig. 2. This configuration corresponds to the situation of analyzing the same paint samples through the two considered spectroscopic techniques (Raman and FTIR) described in the paint analysis sequence earlier.

The aim of the present study is thus to evaluate the application of a multiblock technique, CCSWA (common component and specific weight analysis), on spectroscopic data sets from domestic red paint analyses. The potential of this algorithm will be demonstrated in the particular field of forensic paint analysis, and compared with independent chemometric methods already published [9]. The interpretation of the results in a combined representation will also be highlighted.

2. Materials and methods

2.1. Samples

The spectroscopic raw data consist of Raman and FTIR spectra coming from the analysis of 34 red household paint samples from a precedent study [9]. They possess the same color code (RAL 3000) and have been purchased in the Swiss market. Details about the paint samples can be found in the precedent publication [9]. They have been considered as an ideal dataset, as they have not been

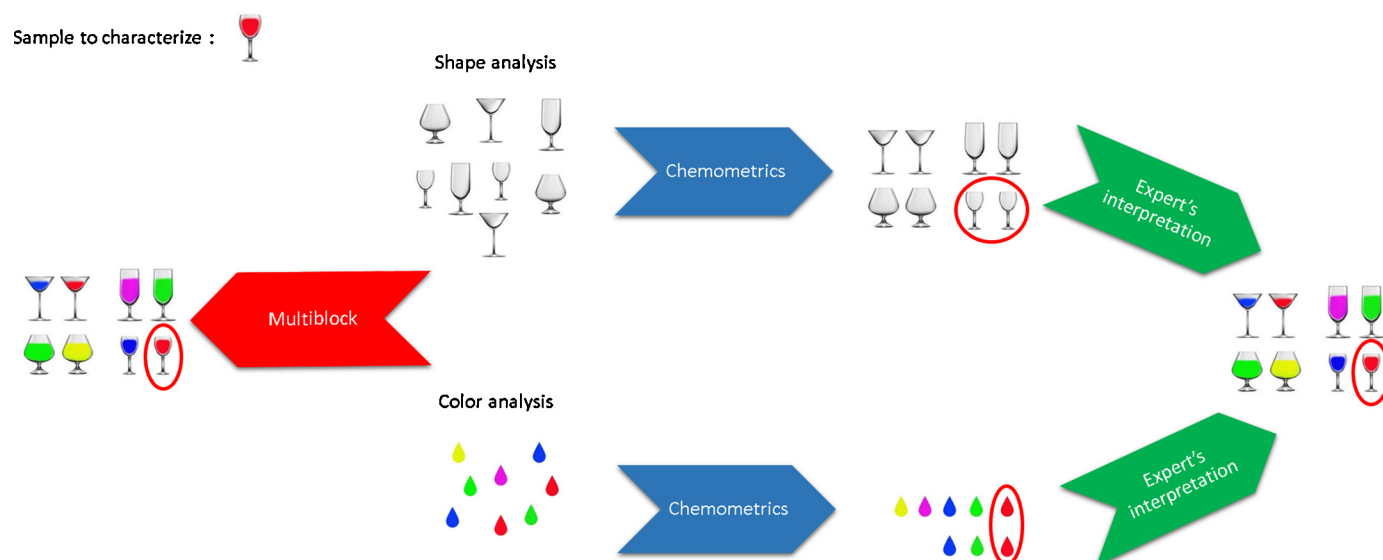


Fig. 1. Scheme of a simple application of multiblock technique. The sample to analyze is illustrated by a glass, which could be characterized by its shape (wineglass) and the color of its content (red). Analysis of shape and color are the analytical techniques available and applied to the unknown sample, in order to compare it with known samples. Chemometric tools (such as PCA) allow the visualization of the considered sample population depending of classes, and are illustrated in the center of the figure with blue arrows. The classes undifferentiated from the unknown sample are highlighted with red circles. On the left side of the figure, the combination of both kind of information by a multiblock tool is illustrated. On the right end side of the figure, the results of independent chemometrics have to be interpreted by the expert in order to combine both information. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of the article.)

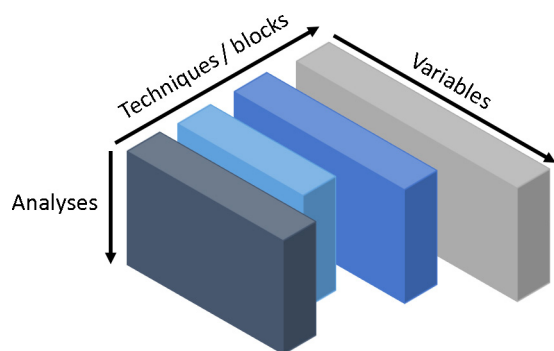


Fig. 2. Schematic representation of the block combination of data. The blocks represent the results of different analytical techniques, having different variables for the same samples/analyses considered.

differentiated optically (having the same color code), have been measured with Raman and FTIR spectroscopies and are completely characterized, allowing associations between statistical results and chemical information.

2.2. Instruments

The FTIR measurements were performed on a Nicolet 6700 FTIR spectrometer coupled with a Nicolet Continuum FTIR Microscope from Thermo Electron Corp., equipped with a 32× objective and a mercury cadmium telluride detector (MCT/A). The samples were analyzed in transmittance on a KBr pellet, with 8 replicates per sample. Further details on the instrumentation and parameters can be found in the previous study [9].

Raman measurements were made on a Renishaw RM1000 System coupled with a DML Leica microscope with a 20× objective and a 785 nm laser. 8 replicates per sample were also performed directly on paint dried on glass slides. More details can be found in the previous publication [9].

2.3. Preprocessing

The raw data from the precedent study were reexamined for outliers based on the quality of the measured spectra. As it has been already stated in the previous publication of Muehlethaler et al. [9], the Raman replicates of one sample ($n=22$) are considered as outlying values, as they possess a high residual variance and a weak spectrum quality. The corresponding Raman and FTIR spectra have then not been taken into account in the present study.

The Raman spectra were first corrected for cosmic rays. A denoising algorithm was then applied in order to reduce random noise present in the signal. This treatment is based on a local polynomial regression [19] which is implemented in the function “loess” of the package “HyperSpec” in the software “R, 3.0.2” [20]. This algorithm has been preferred to the widespread Savitzky–Golay pretreatment [21–27], as it achieved comparable results and has the advantage of processing an interpolation of considered spectrum [28].

Raman spectra were then baseline corrected, to reduce the background signal coming from fluorescence. The algorithm used is based on a modified polynomial fitting of the baseline [29]. It has the advantage of being automatic without demanding the choice of specific points on the spectra, thus avoiding operator’s variability. The algorithm “modpolyfit” available on the “baseline” package in “R, 3.0.2” software was used to achieve this baseline correction [30].

Finally, Raman spectra were normalized, using a standard normal variate (SNV) normalization. This pretreatment determines

for each spectrum the mean and standard deviation of all the intensity values. For each intensity, the mean is subtracted and then divided by the standard deviation [31]. This allows to reduce random noise, as well as to assign the same weight to all measurement, represented in the total explained variance in subsequent chemometric treatments.

FTIR spectra have also undergone a SNV normalization, with the same selection of variables as presented in the previous study [9].

2.4. Principal component analysis

The data structure were observed for both spectroscopies (Raman and FTIR) with a principal component analysis (PCA), which is widely used as exploratory chemometric technique. This allows a reduction of variables and provides projections of data in a new space related to explained variance among the data set. The original data matrix, containing thousands of variables in spectroscopy, can then be reduced to a few variables while keeping a maximum of the total explained variance. The new axes produced are called principal components (PC), which are constructed with linear combinations of the original variables, in order to keep the most variance in the first PCs. The coefficients (or loadings) of those linear combinations can be used to determine which original variables are predominant in the considered PC. This allows to relate separations observed in a PCA score plot (projection) with actual chemical information. A complete explanation about this multivariate technique can be found elsewhere, as it is not the focus of the present study [32].

2.5. Common components and specific weights analysis (CCSWA)

This multiblock technique was first developed and applied to sensory profiles and analysis of food products [15,16,33] and assumes that there exists a common structure among considered blocks of analytical techniques [17]. A global structure, or projection, can then be constructed depending on the blocks. Specific weights are attributed to the blocks depending on their importance in the global projection. This allows the possibility of similar representation of the data structure as the score plots in a PCA [17]. Each common component (q) has associated specific weights (λ) for all considered blocks (k). The specific weights can be expressed as the percentage of variance, or also called inertia, of block k , explained by the common component q . The sum of all the specific weights associated to one block is thus related to the total variance of the considered block. Further details about CCSWA algorithm can be found in specialized literature [18].

In the configuration presented in Fig. 2, common components can be determined with different blocks of data of the same objects, in order to obtain a global projection of the data structure given by the merged information of analytical techniques. The specific information of each block can also be obtained with this algorithm, to visualize the information within blocks as well as between blocks. In the same way as loadings in PCA, the specific weights for each common component can be studied, in order to visualize the importance of original variables on the global projection. This ensures to relate observed separations with chemical information.

PCAs and CCSWA algorithms have been applied using “Matlab, R2011b (7.13.0.564)”.

3. Results and discussion

The results of the principal component analysis of the infrared and Raman data set are presented in Fig. 3. As demonstrated by Muehlethaler et al. [9], the PCA of FTIR data alone highlights four large groups when the first two principal components (PC) are

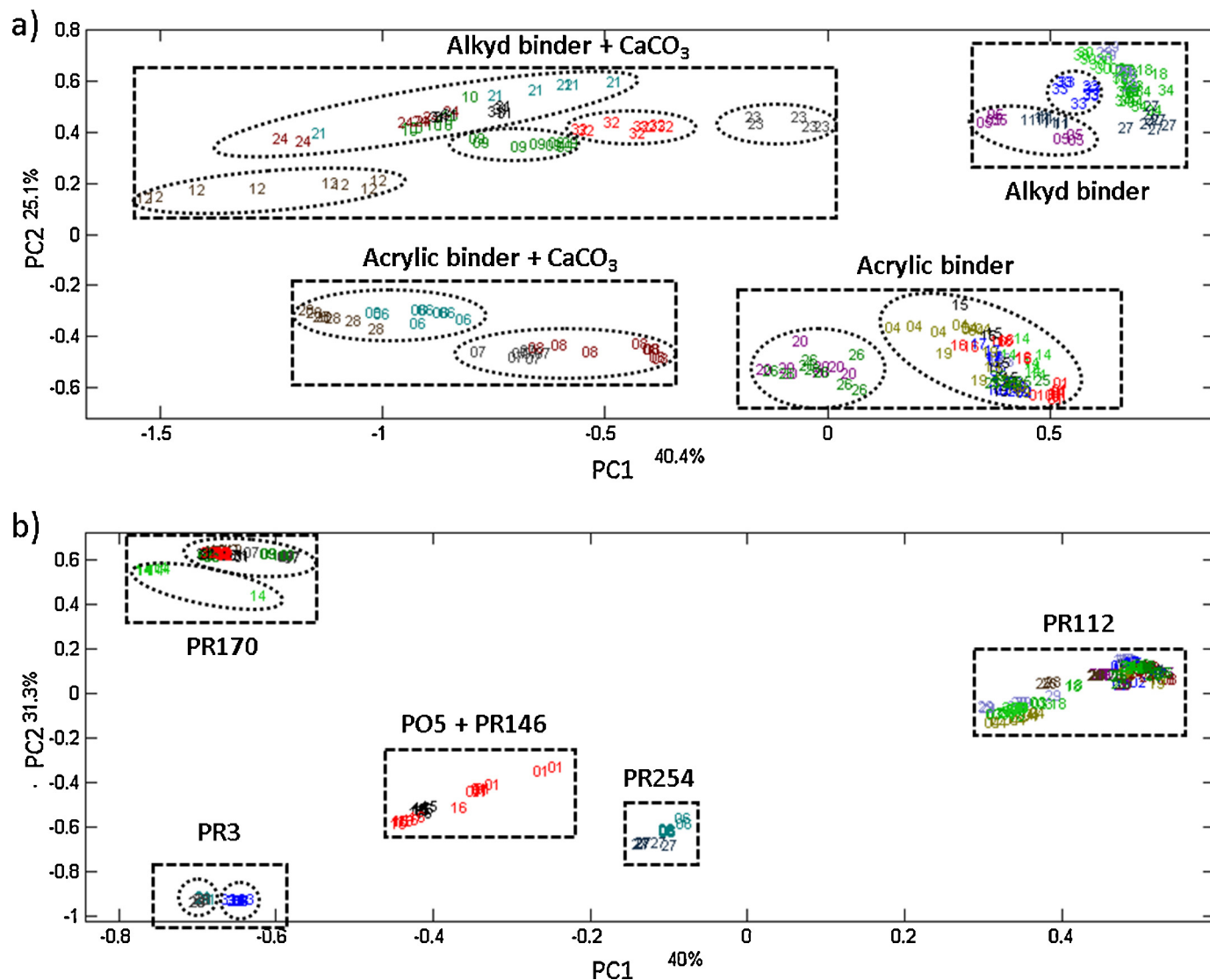


Fig. 3. Individual PCA for the FTIR data set (a) showing a separation based on the binder and extender composition of the paints (four large groups, and 12 finer groups). Raman data set (b) showing a separation based on the pigments composition of the paints (five large groups, and 7 finer groups).

plotted. PC1 (40% variance) shows a separation along its axis based on the presence (respectively absence) of calcium carbonate (CaCO₃) as observed by an intense absorption at 1430–1440 cm⁻¹ in the respective loadings. The second principal component (PC2, 25% variance) shows a separation along its axis based on the type of binders, respectively acrylic or alkyd. Subsequent PCs account for respectively 11% (PC3) and 8% (PC4) and present minor IR absorptions from styrene and magnesium silicate. These results confirm those presented previously, even if different pretreatments are performed on the datasets [9]. Finer separations can be made in the large clusters, e.g. sample 12 which can be further separated in the Alkyd + CaCO₃ cluster, leading to 12 finer groups.

The Raman PCA has five large groups corresponding to the pigment or combination of pigments of the paints. Three large clusters are separated along the first principal component (PC1, 40% of total variance), corresponding to samples with a PR112 pigment (C.I. pigment red 112 [34]), PR254 pigment and a mixture of PO5 and PR146 pigments. The two remaining large clusters (samples containing pigments PR170 and PR3) present isolated groups along the second principal component (PC2, 31% of the total variance). Finer separations can be made in the large clusters, e.g.

sample 14 which can be further separated in the PR170 cluster, leading to 7 finer groups.

These results demonstrate the complementarity of FTIR and Raman spectroscopies, with a differentiation based on diverse components; binders and extenders for the FTIR, and pigments for the Raman data.

The common component and specific weight analysis (CCSWA) has then been applied on a combined FTIR–Raman data set. Both matrices of dimensions [246 × 1065] (IR) and [246 × 426] (Raman) have been merged into one single matrix of [246 × 1491].

The PCAs of the individual data sets/blocks show high consistency with the ones reported in Muehlethaler et al. The same 4 groups are observed with the FTIR data, and the separation is still based on the binder type (alkyd, acrylic) and calcium

Table 1
Specific weights (expressed as percentage of inertia) related with each block (Raman and FTIR) for the first four common components (q1–q4).

	q1	q2	q3	q4
Inertia Raman [%]	19.57	35.10	18.05	2.77
Inertia FTIR [%]	37.82	1.81	4.46	24.38

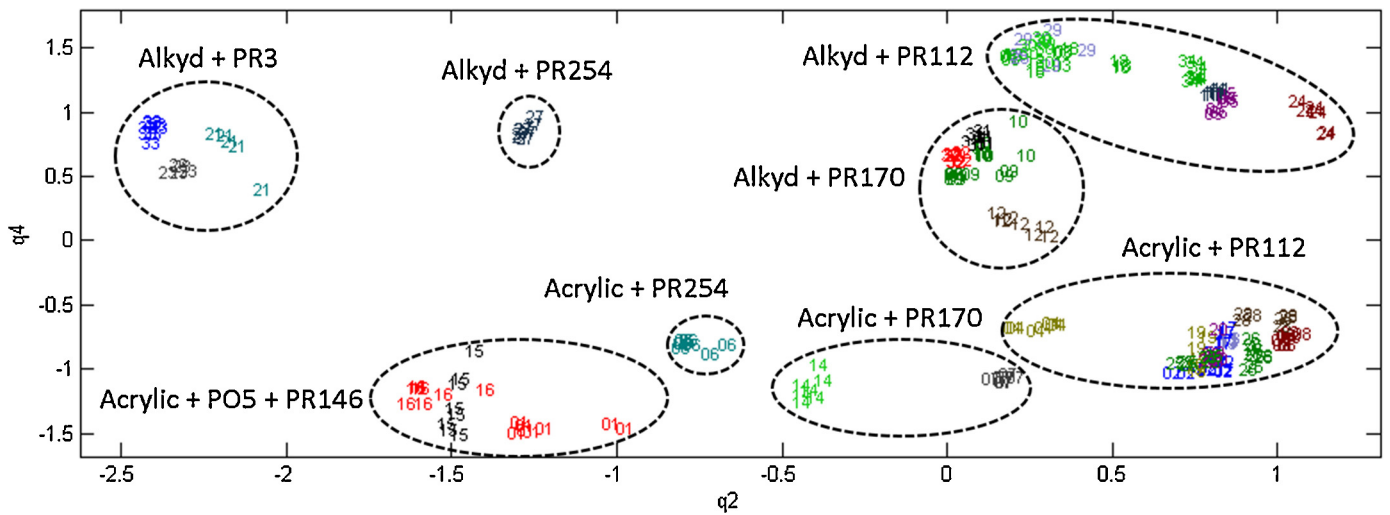


Fig. 4. Score plot of the projection of samples depending on the second (q_2) and fourth (q_4) common components. Samples are presented with different numbers. The ellipses illustrate the eight major groups observed, depending on the binder and pigment composition of the different paint samples.

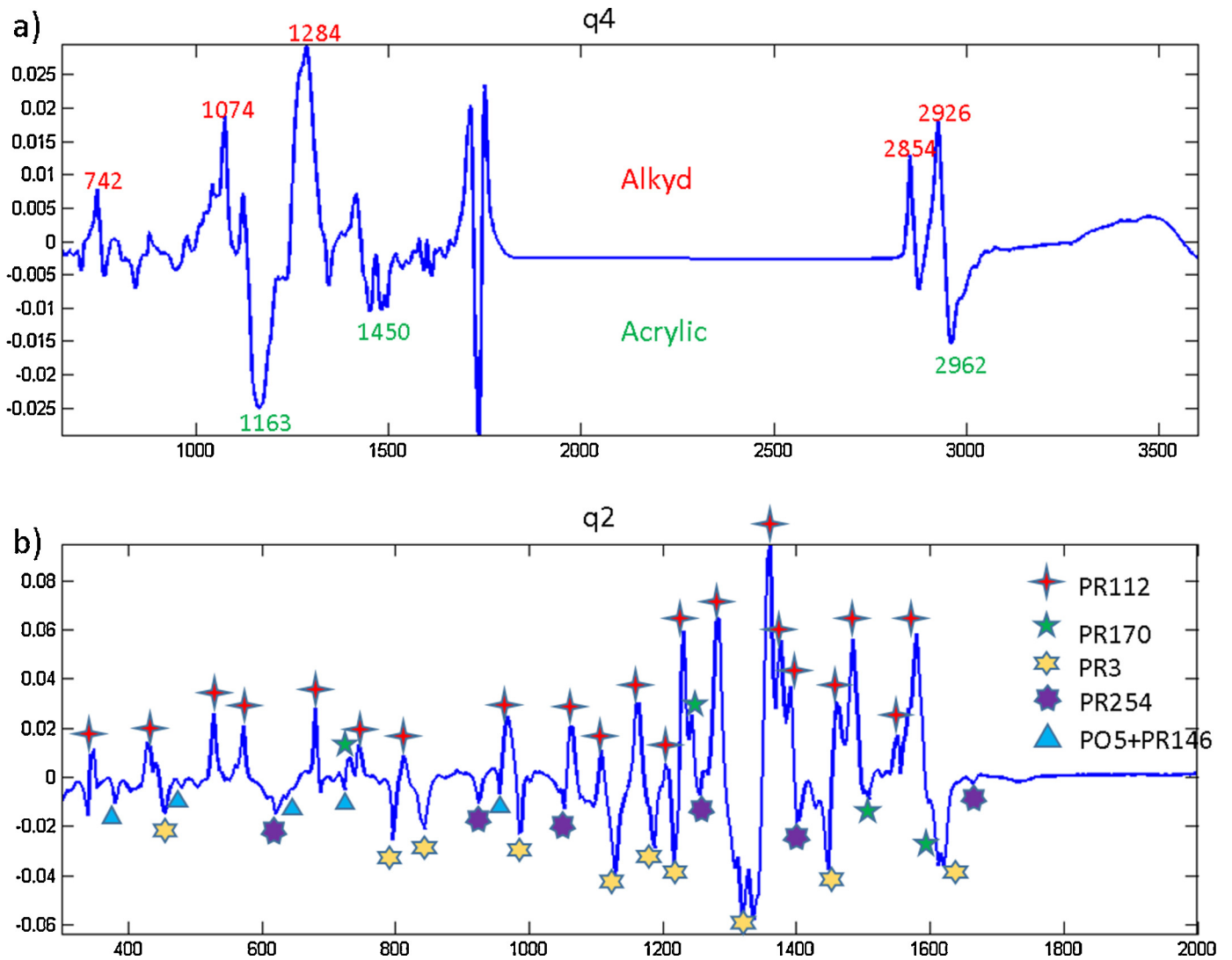


Fig. 5. Global loading plots of the fourth common component (q_4) in the FTIR block (a), and of q_2 in the Raman block (b). Characteristic bands are highlighted for the type of binder (a), and with different shapes for the pigment composition (b).

carbonate (presence, absence). Likewise, the Raman data score plot shows the same groupings based on the pigments composition. A slight difference in terms of variance explained is observed but can be attributed to the pretreatment procedure that comprised an additional baseline correction on Raman spectra.

Table 1 presents the specific weights values of the combined IR-Raman procedure (CCSWA). It can be observed that the first four common components represent 75% and 68% of the total variance of the Raman and FTIR blocks, respectively. In order to maximize inertia for both techniques, a representation using the common components 2 and 4 is chosen. Indeed, the aim is here to represent the data structure with both FTIR and Raman information. The second common component (q2) is thus mostly related to the Raman block (35% of its variance), when q4 is mostly related to the FTIR block (24% of its variance). We then distinguish 8 large

groups among the 33 samples (Fig. 4). The choice of q2 implies that the principal source of inertia in the FTIR data (presence/absence of calcium carbonate) is set aside, hence focusing on the binder type (second largest inertia). From the 10 possible group combinations (2 FTIR \times 5 Raman), 8 different clusters are observed in the plot (Fig. 4). Among these 8 larger groups, finer separations are sometimes visible. Taking as example the samples 21, 23 and 33, the q2 projection separates them from other samples based on the Raman data and their pigment composition (PR3). A finer discrimination is then observed based on the FTIR data (binder composition) allowing to differentiate them further. In Fig. 4, we can observe 16 distinguishable groups among the 33 samples. 11 samples are distinguished from others, forming 11 groups of a single sample. 5 groups present several undifferentiated samples constituted with namely 03/18/29/30, 34/11/05, 09/10/31/32,

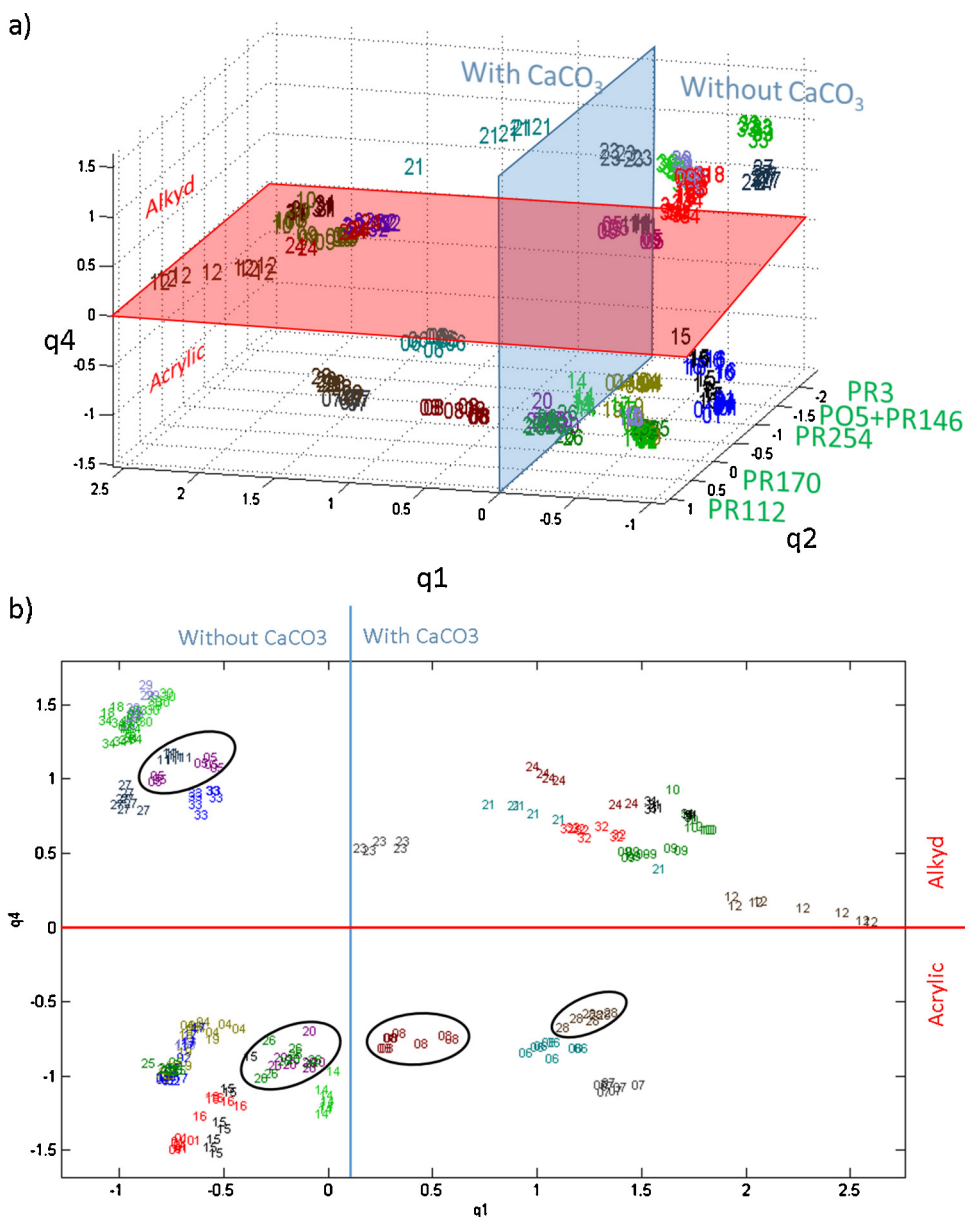


Fig. 6. (a) Score plot of the projection of paint samples depending on common components q1, q2 and q4. Samples are illustrated with numbers. The first common component allows mostly to separate samples based on the presence of calcium carbonate (which is illustrated with a blue vertical plane). The fourth common component (q4) is mostly related with the binder type (alkyd or acrylic), which is highlighted with a red horizontal plane. The second common component (q2) is mostly related to the pigment composition, as illustrated on its axis. (b) Score plot of the projection of paint samples on q1 and q4. The separation between acrylic and alkyd binder is highlighted with a red horizontal line, while the separation based on the presence of calcium carbonate is represented with a blue vertical line. Samples newly separated with q1 are circled. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of the article.)

15/16 and 02/08/13/17/19/20/25/26/28. Those 5 groups represent 52 undifferentiated pairs of samples. Based on this number of undifferentiated pairs, a discriminating power (DP) of this multi-block representation of 0.90 can be calculated [35].

Fig. 5 illustrates the global loadings of the second common component (q2) for the Raman block and the loadings of q4 for the FTIR block. Peaks having positive or negative leverages can all be attributed to the main chemical categories relevant to each data set. The characteristic absorption bands of alkyd and acrylic binder (Fig. 5a) are observed, concerning the contribution of the FTIR block in the fourth common component. Likewise, characteristic

bands of the numerous pigment present in the sample set are observed in the contribution of the Raman block in the second common component (Fig. 5b). These interpretations of the results ensure the chemical origins of the observed groups.

Based on the sole CCSWA q2 vs q4 representation, 16 distinguishable groups are observed. This is lower than the 27 groups based on the visual pairwise comparison of the spectra (right side of Fig. 1), but better than groups observed with individual FTIR (12) and Raman (7) data sets based on the PCA projections. Furthermore these 16 groups are observed in one single illustration with a visual meaning, rather than the tedious

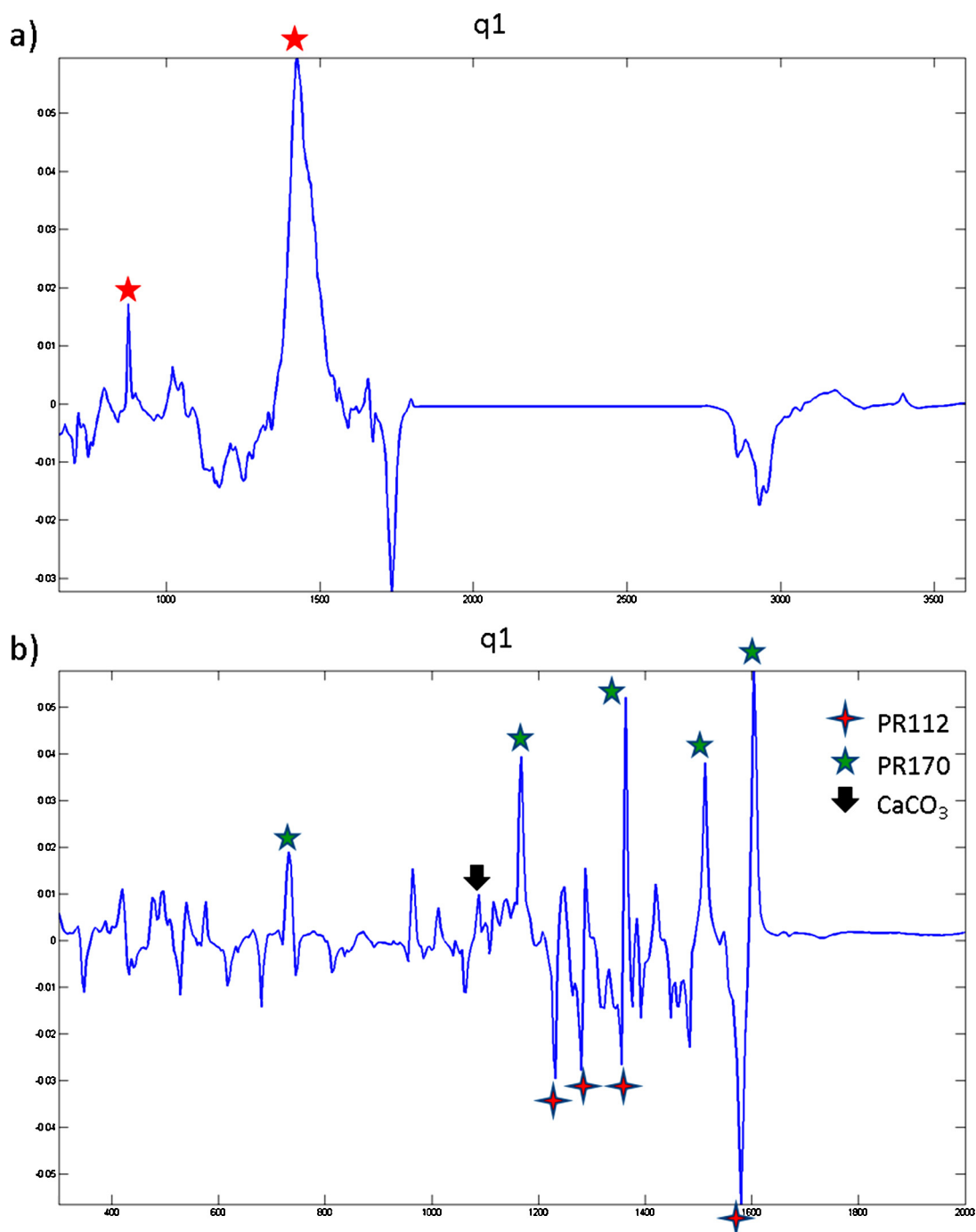


Fig. 7. Global loading plots of the first common component (q1) in the FTIR block (a), and in the Raman block (b). Characteristic bands of calcium carbonate are highlighted for FTIR block (a), and presence of pigments PR112 and PR170 with different shapes for the Raman block (b). PR170 is related to positive values, while PR112 have negative values along q1 direction. One characteristic band of calcium carbonate is also highlighted with a black arrow in Raman loadings of q1 at 1088 cm⁻¹ in positive values along q1.

and time consuming pairwise comparison of every single spectrum originally performed for these kind of studies. This data structure representation could be then used as a way of limiting the number of visual comparisons of spectra.

However, the separation observed in the individual PCA of the FTIR data set, depending on the presence of calcium carbonate (Fig. 3a), is not reflected by the q2 vs q4 score plot. This can be explained by the loss of information due to the variables reduction when using those common components. The cumulative explained variance for both blocks is indeed 38% and 26%, respectively for Raman and FTIR blocks. In order to increase the explained variance for both blocks, the first common component (q1) can be added to q2 and q4, which leads to 57% and 64% of the variance of Raman and FTIR blocks respectively. A three-dimensional projection (q1, q2, q4) can then be obtained, which is illustrated in Fig. 6. The separation of paint samples depending on the presence of calcium carbonate can thus be observed in the first common component direction. Thereby, the q1 direction represents mostly the separation as a function of the calcium carbonate, where q2 mostly separates the samples based on their pigment composition and q4 based on the binder type. This projection allows to take into account those three types of information in a single representation. Moreover, adding q1 allows to separate further the samples into 20 different groups (instead of the 16 previously observed), representing 25 undifferentiated pairs of samples. Samples 11 and 05 are indeed separated from sample 34, as well as samples 08 and 28 which form two separate groups, and samples 20/26 which also form a new group of samples (highlighted in Fig. 6).

Furthermore, the study of the loadings of q1 for the FTIR blocks confirm the chemical origin of the observed separation due to the presence of calcium carbonate in paint samples, as illustrated in Fig. 7 with characteristic absorption bands highlighted. Besides, the loadings of q1 for the Raman block present characteristic bands of PR170 in positive values and PR112 pigments in negative values (Fig. 7), which is responsible for the separation between these two main pigment classes along this common component. These findings are highly consistent with the loadings of the first principal component of the individual FTIR and Raman PCAs, respectively [9]. Moreover, the loadings of q1 for the Raman block show the influence of a band at 1088 cm^{-1} , which could be attributed to CO_3 stretching of the calcium carbonate, on positive values (Fig. 7). The latter explains the observed separations along q1, with the added information of both Raman and IR spectroscopies related to the presence of calcium carbonate.

This example of application of multiblock technique on paint analysis data illustrates its potential in forensic field as we are dealing with multiple analytical techniques in order to characterize and compare samples. This could also be done in an aging perspective: each block can represent a certain time frame where samples are analyzed. The relation between blocks and within blocks can thus indicate possible changes along time, and specific information in a time-block, as it has been demonstrated in the analysis of cheese samples, where different ripening times were taken into account [15]. Moreover, a classification model could be applied on the CCSWA scores in order to avoid the subjectivity of the operator. This could ease the interpretation of the available information given by the considered analytical techniques. Indeed, being able to visualize the whole data structure taking into account the available information, allows an easier way of interpretation than trying to combine conclusions based on individual analytical techniques. Finally, as this multiblock tool allows the use of discrete as well as continuous variables, an application in a forensic intelligence perspective, relating criminal activities, can also be considered in future studies.

However, it is important to note that it should be used with care, because the combination of all available information is not

always worth it, in the sense that it cannot always provide an added value to the interpretation of the results. For example, some optical results, as the color of the sample, can be used as a sorting filter instead of implementing them in a multiblock algorithm.

Furthermore, this multiblock technique is a chemometric tool, and will not be able to avoid visual comparison by a trained expert. The increased number of distinguishable groups illustrated in this study is indeed inferior to visual comparison. This implies that multiblock algorithms can be used for picturing the available information and potentially coupled with a classification technique. The authors are however advising to verify the final results by a visual comparison on a limited set of data given by the multiblock analysis. Multiblock techniques have then to be considered as a tool available to the forensic experts, helping in the screening of information and first sorting of data, and will not replace the expert skills through complete characterization of samples.

4. Conclusion

The present study evaluated the application of a multiblock technique, CCSWA (common component and specific weight analysis), on spectroscopic data sets from domestic red paint analyses. As FTIR and Raman spectroscopies are two complementary techniques, their information could be coupled through the use of this multiblock algorithm.

It has been demonstrated that data reduction and projections produced with CCSWA, allow the representation of the whole data structure given by both spectroscopic techniques. A three-dimensional representation was then able to separate samples based on the presence of calcium carbonate (FTIR), the binder type of considered paints (FTIR), and on the pigment composition (Raman). 20 distinguishable groups, out of 33 samples, could be observed. These clusters presented more discrimination between samples than groups observed with individual FTIR (12) and Raman (7) data sets based on the PCA projections. It is a great advantage of being able to visualize at once the data structure of all samples given two techniques that are initially complementary. The complementarity of Raman and FTIR is often considered as an added value for characterizing samples, and the combined information given through the multiblock algorithm reveals the data structure, based on explained variance, in a single visualization.

The great potential of multiblock tools, and especially CCSWA, has been demonstrated with paint samples, but could also be applied to numerous forensic areas, such as forensic intelligence, where combining information from several sources are of great interest. Finally, the great potential given by this kind of chemometric tool should be investigated further in the forensic field, in order to be used as a screening and sorting tool for experts.

References

- [1] ASTM E30 Committee, Guide for Forensic Paint Analysis and Comparison, ASTM International, 2014.
- [2] C. Muehlethaler, L. Gueissaz, G. Massonnet, Forensic paint analysis, in: J.A.S.J.S.M. Houck (Ed.), *Encycl. Forensic Sci.*, Academic Press, Waltham, 2013, pp. 265–272.
- [3] A. Beveridge, D. Macdougall, T. Fung, Use of infrared spectroscopy for the characterisation of paint fragments, in: *Forensic Exam. Glass Paint*, CRC Press, 2001, <http://dx.doi.org/10.1201/9780203483589.ch10>.
- [4] J.M. Chalmers, H.G.M. Edwards, M.D. Hargreaves (Eds.), *Infrared and Raman Spectroscopy in Forensic Science*, John Wiley & Sons, Ltd., 2012, <http://dx.doi.org/10.1002/9781119962328.ins/summary>.
- [5] S.G. Ryland, E.M. Suzuki, Analysis of paint evidence, in: L. Kobylinsky (Ed.), *Forensic Chem. Handb.*, John Wiley & Sons, Inc., 2012, pp. 131–224, <http://dx.doi.org/10.1002/9781118062241.ch5/summary>.
- [6] J. Zieba-Palus, Selected cases of forensic paint analysis, *Sci. Justice* 39 (1999) 123–127, [http://dx.doi.org/10.1016/S1355-0306\(99\)72030-7](http://dx.doi.org/10.1016/S1355-0306(99)72030-7).
- [7] P. Buzzini, G. Massonnet, F. Monard Sermier, The micro Raman analysis of paint evidence in criminalistics: case studies, *J. Raman Spectrosc.* 37 (2006) 922–931, <http://dx.doi.org/10.1002/jrs.1522>.

- [8] P. Buzzini, E. Suzuki, Forensic applications of Raman spectroscopy for the in situ analyses of pigments and dyes in ink and paint evidence, *J. Raman Spectrosc.* (2015), <http://dx.doi.org/10.1002/jrs.4818>.
- [9] C. Muehlethaler, G. Massonnet, P. Esseiva, The application of chemometrics on Infrared and Raman spectra as a tool for the forensic analysis of paints, *Forensic Sci. Int.* 209 (2011) 173–182, <http://dx.doi.org/10.1016/j.forsciint.2011.01.025>.
- [10] V. Schoonjans, D.L. Massart, Combining spectroscopic data (MS, IR): exploratory chemometric analysis for characterising similarity/diversity of chemical structures, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 26 (2001) 225–239, [http://dx.doi.org/10.1016/S0731-7085\(01\)00427-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0731-7085(01)00427-7).
- [11] A. Pallipurath, J. Skelton, P. Ricciardi, S. Bucklow, S. Elliott, Multivariate analysis of combined Raman and fibre-optic reflectance spectra for the identification of binder materials in simulated medieval paints: multivariate analysis of combined Raman and fibre-optic reflectance, *J. Raman Spectrosc.* 44 (2013) 866–874, <http://dx.doi.org/10.1002/jrs.4291>.
- [12] N. Dupuy, O. Galtier, D. Ollivier, P. Vanloot, J. Artaud, Comparison between NIR, MIR, concatenated NIR and MIR analysis and hierarchical PLS model. Application to virgin olive oil analysis, *Anal. Chim. Acta* 666 (2010) 23–31, <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2010.03.034>.
- [13] J.A. Westerhuis, T. Kourti, J.F. MacGregor, Analysis of multiblock and hierarchical PCA and PLS models, *J. Chemom.* 12 (1998) 301–321, [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-128X\(199809/10\)12:5<301::AID-CEM515>3.0.CO;2-S](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1099-128X(199809/10)12:5<301::AID-CEM515>3.0.CO;2-S).
- [14] A.K. Smilde, J.A. Westerhuis, S. de Jong, A framework for sequential multiblock component methods, *J. Chemom.* 17 (2003) 323–337, <http://dx.doi.org/10.1002/cem.811>.
- [15] G. Mazerolles, M. Hanafi, E. Dufour, D. Bertrand, E.M. Qannari, Common components and specific weights analysis: a chemometric method for dealing with complexity of food products, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 81 (2006) 41–49, <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemolab.2005.09.004>.
- [16] G. Mazerolles, M.F. Devaux, E. Dufour, E.M. Qannari, P. Courcoux, Chemometric methods for the coupling of spectroscopic techniques and for the extraction of the relevant information contained in the spectral data tables, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 63 (2002) 57–68, [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-7439\(02\)00036-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-7439(02)00036-9).
- [17] M. Hanafi, Nouvelles propriétés de l'analyse en composantes communes et poids spécifiques, *J. Société Fr. Stat.* 149 (2008) 75–97.
- [18] M. Hanafi, A. Kohler, E.M. Qannari, Shedding new light on hierarchical principal component analysis, *J. Chemom.* 24 (2010) 703–709, <http://dx.doi.org/10.1002/cem.1334>.
- [19] W.S. Cleveland, E. Grosse, Computational methods for local regression, *Stat. Comput.* 1 (1991) 47–62, <http://dx.doi.org/10.1007/BF01890836>.
- [20] C. Beleites, hyperSpec: Interface for Hyperspectral Data, i.e. Spectra + Meta Info (Spatial, Time, Concentration, ...), 2014 <http://cran.r-project.org/web/packages/hyperSpec/index.html> (accessed August 22, 2014).
- [21] F. Been, Y. Roggo, K. Degardin, P. Esseiva, P. Margot, Profiling of counterfeit medicines by vibrational spectroscopy, *Forensic Sci. Int.* 211 (2011) 83–100, <http://dx.doi.org/10.1016/j.forsciint.2011.04.023>.
- [22] U. Böcker, R. Ofstad, Z. Wu, H.C. Bertram, G.D. Sockalingum, M. Manfait, et al., Revealing covariance structures in Fourier transform infrared and Raman micro-spectroscopy spectra: a study on pork muscle fiber tissue subjected to different processing parameters, *Appl. Spectrosc.* 61 (2007) 1032–1039.
- [23] T. Bocklitz, A. Walter, K. Hartmann, P. Rösch, J. Popp, How to pre-process Raman spectra for reliable and stable models? *Anal. Chim. Acta* 704 (2011) 47–56, <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2011.06.043>.
- [24] J. Gabrielson, H. Jonsson, J. Trygg, C. Airiau, B. Schmidt, R. Escott, Combining process and spectroscopic data to improve batch modeling, *AIChE J.* 52 (2006) 3164–3172, <http://dx.doi.org/10.1002/aic.10932>.
- [25] D. Hutsebaut, P. Vandenabeele, L. Moens, Evaluation of an accurate calibration and spectral standardization procedure for Raman spectroscopy, *Analyst* 130 (2005) 1204, <http://dx.doi.org/10.1039/b503624k>.
- [26] M.E. Nichols, C.M. Seubert, W.H. Weber, J.L. Gerlock, A simple Raman technique to measure the degree of cure in UV curable coatings, *Prog. Org. Coat.* 43 (2001) 226–232.
- [27] G. Schulze, A. Jirasek, M.M.L. Yu, A. Lim, R.F.B. Turner, M.W. Blades, Investigation of selected baseline removal techniques as candidates for automated implementation, *Appl. Spectrosc.* 59 (2005) 545–574, <http://dx.doi.org/10.1366/0003702053945985>.
- [28] R. Wehrens, *Chemometrics with R*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011, <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-17841-2> (accessed August 21, 2014).
- [29] C.A. Lieber, A. Mahadevan-Jansen, Automated Method for Subtraction of Fluorescence from Biological Raman Spectra, *Appl. Spectrosc.* 57 (2003) 1363–1367, <http://dx.doi.org/10.1366/000370203322554518>.
- [30] K.H. Liland, B.-H. Mevik, R. Canteri, Baseline: Baseline Correction of Spectra, 2015 <https://cran.r-project.org/web/packages/baseline/index.html> (accessed October 19, 2015).
- [31] R.J. Barnes, M.S. Dhanoa, S.J. Lister, Standard normal variate transformation and de-trending of near-infrared diffuse reflectance spectra, *Appl. Spectrosc.* 43 (1989) 772–777, <http://dx.doi.org/10.1366/0003702894202201>.
- [32] M.J. Adams, Feature selection and extraction, in: *Feature Sel. Extr.*, 2004 <http://pubs.rsc.org/en/content/chapter/bk9780854045952-00055/978-0-85404-595-2> (accessed October 21, 2015).
- [33] E.P. Botosoa, R. Karoui, Characterisation of Emmental cheeses within different brand products by combining infrared and fluorescence spectroscopies, *Food Bioprocess. Technol.* 6 (2013) 2365–2375, <http://dx.doi.org/10.1007/s11947-012-0875-9>.
- [34] *The Society of Dyers and Colourists, The American Association of Textile Chemists and Colourists, Colour Index (C.I.)*, 3rd edition, Bradford, Yorkshire, 1982.
- [35] K.W. Smalldon, A.C. Moffat, The calculation of discriminating power for a series of correlated attributes, *J. Forensic Sci. Soc.* 13 (1973) 291–295, [http://dx.doi.org/10.1016/S0015-7368\(73\)70828-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0015-7368(73)70828-8).