MONARIS (UMR 8233) « de la MOlécule aux NAno-objets : Réactivité, Interactions et Spectroscopies »
CRC (UAR 3224) « Centre de Recherche sur la Conservation »
LRMH « Laboratoire Recherche Monuments Historiques »

Proposition de stage Master 2

Développement de méthodologies d'analyses SERS pour la détection de molécules colorantes dans des échantillons patrimoniaux

Contexte et objectifs

Les colorants organiques naturels sont exploités par les sociétés anciennes pour la réalisation de décors sur une grande diversité de supports. La caractérisation analytique de ces composés dans le contexte des matériaux du patrimoine nécessite de limiter les prises d'échantillons et de s'adapter aux objets étudiés. Le développement de méthodes permettant de détecter et d'identifier ces composés à partir de quantités infimes de matière, tout en offrant une résolution spatiale adaptée aux échantillons hétérogènes et en préservant l'échantillon, représente ainsi un défi analytique auquel les techniques séparatives usuelles ne répondent pas pleinement.

La spectroscopie Raman exaltée de surface (SERS - *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*) constitue une approche analytique adaptée à la détection et l'identification de ces composés colorés à partir de microéchantillons. Elle permet également de réaliser des analyses sous microscope avec une résolution spatiale élevée, offrant ainsi la possibilité d'étudier des systèmes hétérogènes et de caractériser des micro-prélèvements.

Dans le cadre d'une collaboration entre les laboratoires MONARIS, LRMH et CRCC, il s'agit d'explorer la possibilité d'implémenter des analyses SERS pour l'identification des colorants directement sur des coupes de peintures murales et de polychromies (notamment des « laques rouges »), ainsi que sur des manuscrits (en particulier des colorants jaunes). Les enjeux sont cruciaux pour l'étude des polychromies n'existant que sous forme de vestiges, limitant ainsi les prélèvements, ainsi que pour la réexploitation d'échantillons anciens conservés dans les matériauthèques.

Différents substrats SERS à base d'argent, synthétisés au laboratoire MONARIS selon des protocoles issus de la littérature ou développés en interne, seront évalués. Il s'agira en particulier de solutions colloïdales [1] ou de gels d'agar-agar encapsulant les nanoparticules [2], qui permettent de faire varier les conditions de mises en œuvre. Différentes morphologies de nanoparticules doivent, quant à elles, permettre d'obtenir des efficacités différentes selon les longueurs d'onde d'excitation et les molécules ciblées. Les développements analytiques seront réalisés sur des échantillons modèles (dont une partie sera préparée pendant le stage), puis évalués sur des échantillons anciens.

Références

[1] Daher C., Drieu L., Bellot-Gurlet L., Percot A., Paris C. et Le Hô A.-S. (2014) Combined approach of FT-Raman, SERS and IR mico-ATR spectroscopies to enlighten ancient technologies of painted and varnished works of art, *Journal of Raman Spectroscopy*, **45**, 1207-1214.

[2] Daher C., Goubet N., Percot A., Bilbao Zubiri I., Paris C., Kissel É. et Núñez-Regueiro P. (2025) Direct synthesis of non-invasive SERS substrate: Application to red-dyed porcupine quills from 18th century North American artefacts, *Microchemical Journal*, **208**,112522.

Techniques ou méthodes utilisées
Spectroscopie Raman pour la réalisation des mesures SERS. Synthèse par voie chimique des plateformes SERS, adaptation des conditions de mise en œuvre et caractérisation des performances de détection pour différents colorants et formes d'échantillons. Quelques analyses complémentaires par microscopie optique, microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (MEB-EDS), et spectrofluorimétrie seront effectuées pour caractériser la polychromie d'échantillons anciens et d'échantillons modèles.

Durée du stage
6 mois, entre janvier à août 2027

Lieu du stage
Le stage se déroulera entre les locaux des laboratoires MONARIS (campus Pierre et Marie Curie, Paris), CRCC (MNHN, Paris) et LRMH (Champs-sur-Marne). Le travail sera principalement réalisé à Paris, avec quelques périodes à Champs-sur-Marne.

Contacts
Les dossiers de candidature (CV, lettre de motivation) sont à envoyer par e-mail **jusqu'au 20 novembre** à :

Tiphaine FABRIS (tiphaine.fabris@culture.gouv.fr)
Aline PERCOT (aline.percot@sorbonne-universite.fr)
Laurianne ROBINET (laurianne.robinet@mnhn.fr)