

## Proposition de stage Master 2

### ***Optimisation des protocoles de détection de colorants organiques par SERS dans le cadre de l'étude des objets du patrimoine culturel***

#### **Contexte et objectifs**

L'utilisation des colorants organiques naturels est attestée depuis l'Antiquité pour la fabrication de pigments utilisés pour des décors sur supports variés ou des teintures pour les textiles. La caractérisation analytique de ces composés dans le contexte des matériaux du patrimoine nécessite de limiter les prises d'échantillons. La détection et l'identification des colorants organiques naturels par des approches analytiques applicables à des quantités infimes de matière, résolues spatialement et ne détruisant pas l'échantillon sont des défis qui ne sont pas relevés par les techniques séparatives usuelles.

La spectroscopie Raman exaltée de surface (SERS-*Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*) est une alternative performante pour la détection et l'identification de ces composés colorés sur des micro-échantillons avec la possibilité de réaliser des analyses résolues spatialement sous microscope (nécessaires pour l'étude de systèmes hétérogènes que sont les mélanges picturaux). Bien qu'un certain nombre de plateformes SERS soient actuellement disponibles l'amélioration de la détection sélective de certaines molécules ou le travail sur sections transverses nécessite d'en développer de nouvelles.

La maîtrise à MONARIS de synthèses par voie chimique organométallique de nanoparticules métalliques et de leurs assemblages (Chapus *et al.*, 2017) permet le développement de nouvelles plateformes SERS dont l'utilisation pour la caractérisation de matériaux du patrimoine reste à développer dans le cadre des études réalisées sur ce thème dans le laboratoire.

Les objectifs du stage sont les suivants. Il s'agira de fabriquer des assemblages 2D ou 3D de nanoparticules d'or au travers de différentes méthodes établies au laboratoire pour ensuite proposer, tester et valider les différentes plateformes SERS obtenues afin d'optimiser l'exaltation du signal Raman. Des molécules de la famille des anthraquinones (alizarine, purpurine, acide carminique ; colorants rouges) et des flavonoïdes (luteoline, quercétine ; colorants jaunes) seuls ou en mélanges seront utilisées pour évaluer les seuils de détection et de sélectivité des plateformes SERS proposés et de leurs modes de mise en œuvre.

Un colloïde SERS à base d'argent, usuellement utilisé notamment dans le contexte de l'étude du patrimoine (Daher *et al.*, 2014), sera utilisé pour évaluer les performances des plateformes et protocoles développés.

Les protocoles d'obtention d'une exaltation SERS seront optimisés pour des échantillons se présentant sous les diverses formes possibles dans le contexte des objets du patrimoine : échantillons sous forme liquide, solide sur pigment ou micro-prélèvements (brut ou en section transverse). Les tests et développements seront réalisés sur des échantillons modèles, les procédures validées seront testées sur quelques échantillons anciens.

*Ce stage est financé dans le cadre du DIM « Matériaux anciens et patrimoniaux » de la région Ile de France.*

#### **Références**

- Chapus L., Aubertin P., Joiret S., Lucas I. T., Maisonhaute E. et Courty A. (2017) Tunable SERS platforms from small nanoparticle 3D superlattices: A comparison between gold, silver, and copper, *ChemPhysChem*, **18**, 3066-3075.
- 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 micro-ATR spectroscopies to enlighten ancient technologies of painted and varnished works of art, *Journal of Raman Spectroscopy*, **45**, 1207-1214.

**Techniques ou méthodes utilisées**

Synthèses par voie chimique, caractérisation des nano-systèmes par microscopie électronique (TEM, MEB) et spectroscopie UV-vis (observation des bandes plasmon), spectroscopie Raman pour la réalisation des mesures SERS.

**Durée du stage**

5 mois de février à juin 2018

**Lieu du stage**

Laboratoire MONARIS « de la Molécule aux Nano-objets : Réactivité, Interactions et Spectroscopies », UMR 8233 UPMC/CNRS, Campus Jussieu, Université Pierre et Marie Curie - Paris 6, 4 Place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05

**Contact**

Les dossiers de candidature (CV, lettre de motivation) sont à envoyer par mail à :  
Alexa COURTY / Ludovic BELLOT-GURLET  
alexam.courty@upmc.fr / ludovic.bellot-gurlet@upmc.fr