

MASTER DE CHIMIE DE PARIS CENTRE - M2S2**Proposition de stage 2022-2023****Internship Proposal 2022-2023****Parcours type(s) / Specialty(ies) :**

- Chimie Analytique, Physique et Théorique / *Analytical, Physical and Theoretical Chemistry* :
 Chimie Moléculaire / *Molecular Chemistry* :
 Chimie et Sciences Du Vivant / *Chemistry and Life Sciences* :
 Chimie des Matériaux / *Materials Chemistry*:
 Ingénierie Chimique / *Chemical Engineering*:

Laboratoire d'accueil / Host Institution

Intitulés / Name : LCT : Laboratoire de Chimie Théorique

MONARIS : de la molécule au nanoobjet : réactivité, interactions, spectroscopie

Adresse / Address : LCT : 12-13 4^e étage MONARIS : 43-53 2^{ème} étage

Directeur / Director (legal representative) : LCT : J-P Piquemal MONARIS : C. Petit

Tél / Tel : LCT : 01 44 27 25 04 MONARIS : 01 44 27 29 06

E-mail : LCT : jean-philip.piquemal@sorbonne-universite.fr

MONARIS : christophe.petit@sorbonne-universite.fr

Equipe d'accueil / Hosting Team :Adresse / Address : LCT : 12-13 4^e étage MONARIS : 34-44 3^{ème} étage

Responsable équipe / Team leader : LCT : Monica CALATAYUD MONARIS : Alexa COURTY

Site Web / Web site : LCT: <https://sites.google.com/site/calatayudantonino/home>

Responsable du stage (encadrant) / Direct Supervisor : LCT : Prof. Monica CALATAYUD

MONARIS : Dr. Hab. Caroline SALZEMANN

Fonction / Position :

Tél / Tel : LCT : 01 44 27 25 05 MONARIS:01 44 27 25 52

E-mail : monica.calatayud@sorbonne-universite.fr caroline.salzemann@sorbonne-universite.fr

Période de stage / Internship period* : 01/02/2023 à 30/06/2023

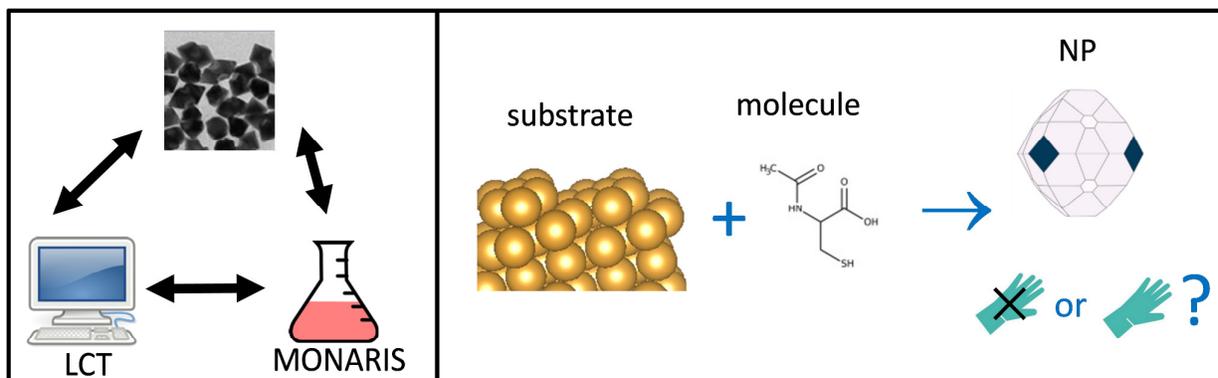
Theoretical-experimental study of the chirality of gold nanocrystals**French version below****1. Description of the project**

Chirality, defined as the absence of symmetry that leads an object not to be superimposed to its image in a mirror, is ubiquitous in nature on different scales, from (bio)molecules to plant growth or galaxy shape. The research of chiral inorganic nanomaterials has experienced a tremendous growth in the last years for applications in optoelectronic, biomedicine or catalysis. Despite recent advances in synthesis and characterization of chiral nanoobjects, the molecular mechanisms behind are still poorly understood, limiting the development of applications. In the present internship the focus will be put in understanding the physico-chemical interactions between molecule and surface leading to chiroptical gold nanocrystals (NCs).

* min. 5 mois à partir du 30 janv 2023 / min. 5 months not earlier than January, 30st 2023.

Fin de stage au plus tard le 13/07/2023 ou le 29/09/2023 (dates de validation de diplôme). / End of internship at the latest July 13, 2023 or Sept. 29, 2023 (dates of graduation).

A recent report shows that it is possible to synthesize chiral gold NCs by wet chemistry, through seed-mediated growth considering metal seeds of controlled size, crystallinity and morphology [1]. In wet chemistry synthesis every species (ligand, molecules, ions,...) even the by-products are susceptible to adsorb on the surface of a NC modifying its surface energy, either by growth kinetics or thermodynamics. A valid strategy to imprint chirality consists in considering anisotropic colloidal NCs characterized by Miller's high-index facets. These surfaces can be stabilized to prevent their relaxation toward low-index facets. It is thus of utmost importance to **understand the role played by the molecule-surface interface to obtain nanoparticles with controlled chirality**, as schematized below.



Schematic representation of the internship involving theoretical and experimental techniques (left), with a focus on the surface-molecule interaction as a source of chirality (right)

2. Specific techniques or methods

We look for a motivated M2 candidate attracted by a complementary training in both experimental and computational techniques. The internship will be carried out in two laboratories :

LCT will be in charge of modelling chiral gold surfaces by means of state of the art materials modelling codes. The surfaces will be modelled by periodic slabs and their geometric and electronic structure characterized by density functional theory (DFT with VASP code). Achiral and chiral gold slabs will be constructed and their interaction with selected molecules used in the synthesis evaluated. The group has previous experience in modelling metallic slabs with adsorbed molecules [2,3].

MONARIS will be in charge of the synthesis of chiral gold nanoparticles by the seeding method according to an already established protocol. The nanocrystals will be characterized by UV-Visible, infrared (FTIR), electron microscopies (TEM and SEM). The optical activity of the enantiomorphs will be performed by circular dichroism. In this way, the dissymmetry factors of the enantiomorphs will be determined and correlated with the chiral form of the nanocrystal.

The two groups have successfully worked together in the past [4,5] and have recently obtained funding by ISIM (M2 internship) and French ANR *Design and organization of chiro-morphological plasmonic nanocrystals for enantioselective detection* (CHIRNATIO) to start in October 2022.

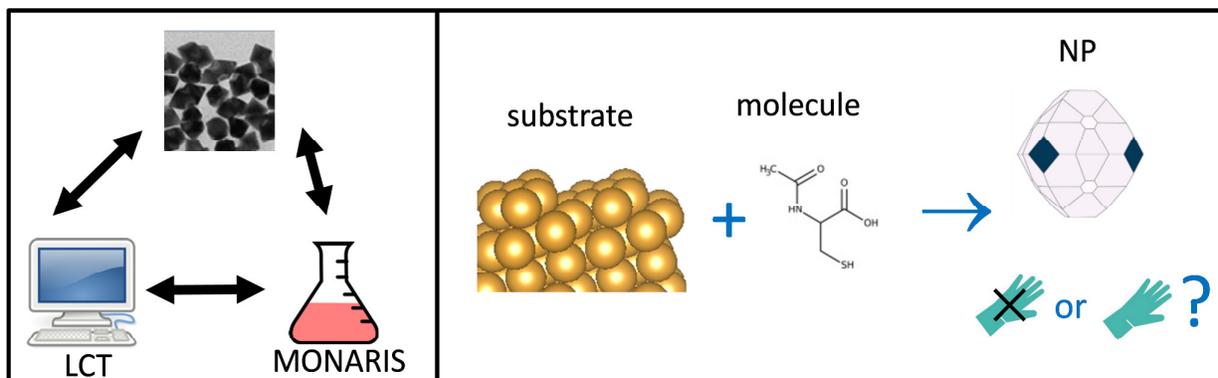
----- version française -----

1. Description du projet

La chiralité, définie comme l'absence de symétrie qui fait qu'un objet ne se superpose pas à son image dans un miroir, est omniprésente dans la nature à différentes échelles, des (bio)molécules à la croissance des plantes ou à la forme des galaxies. La recherche de nanomatériaux inorganiques chiraux a connu un formidable essor ces dernières années pour des applications en optoélectronique, en biomédecine ou en catalyse. Malgré les avancées récentes dans la synthèse et la caractérisation des nano-objets chiraux, les mécanismes moléculaires sous-jacents sont encore mal connus, limitant le développement d'applications. Dans le présent stage, l'accent sera mis sur la compréhension des interactions physico-chimiques entre la molécule et la surface conduisant à des nanocristaux d'or chiroptique (NC).

Un rapport récent montre qu'il est possible de synthétiser des NC d'or chiraux par la chimie humide, grâce à une croissance médiée par les graines en considérant des graines métalliques de taille, de

crystallinité et de morphologie contrôlées [1]. Dans ce type de synthèse, toutes les espèces (ligands, molécules, ions, ...) même les sous-produits sont susceptibles de s'adsorber à la surface d'une NC modifiant son énergie de surface, soit par la cinétique de croissance, soit par la thermodynamique. Une stratégie valable pour imprimer la chiralité consiste à considérer des NC colloïdaux anisotropes caractérisées par les facettes à haut indice de Miller. Ces surfaces peuvent être stabilisées pour éviter leur relaxation vers des facettes à faible indice. Il est donc primordial de **comprendre le rôle joué par l'interface molécule-surface pour obtenir des nanoparticules à chiralité contrôlée**, comme représenté dans le schéma ci-dessous.



Représentation schématique du stage impliquant des techniques théoriques et expérimentales (à gauche), avec un focus sur l'interaction surface-molécule comme source de chiralité (à droite)

2. Techniques ou méthodes spécifiques

Nous cherchons un.e candidat.e M2 motivé attiré par une formation complémentaire en techniques expérimentales et théoriques. Le stage se déroulera dans deux laboratoires :

Le LCT sera chargé de modéliser les surfaces d'or chirales au moyen de codes de modélisation de matériaux de pointe. Les surfaces seront modélisées par des mailles périodiques ou *slabs*, et leur structure géométrique et électronique caractérisée par la théorie fonctionnelle de la densité (DFT avec code VASP). Des *slabs* d'or achiraux et chiraux seront construits, et leur interaction avec des molécules sélectionnées utilisées dans la synthèse sera évaluée. Le groupe a une expérience antérieure dans la modélisation de surfaces métalliques avec des molécules adsorbées [2,3].

MONARIS sera en charge de la synthèse de nanoparticules d'or chirales par la méthode *seeding* selon un protocole déjà établi. Les nanocristaux seront caractérisés par microscopies UV-Visible, infrarouge (FTIR), électronique (TEM et SEM). L'activité optique des énantiomorphes sera mesurée par dichroïsme circulaire. Ainsi, les facteurs de dissymétrie des énantiomorphes seront déterminés et corrélés avec la forme chirale du nanocristal.

Les deux groupes ont travaillé ensemble avec succès par le passé [4,5] et ont récemment obtenu un financement de l'ISIM (ce stage de M2) et de l'ANR.

3. References

1. Lee, H.-E.; et al. *Nature Communications* "Cysteine-encoded chirality evolution in plasmonic rhombic dodecahedral gold nanoparticles" **2020**, *11*, 263
2. Dolci, M. Calatayud et al. *Nanoparticle Assembling through Click Chemistry Directed by Mixed SAMs for Magnetic Applications* ACS Applied Nano Materials *2* (2019) 554
3. Alvarez-Boto, R. M. Calatayud et al. *The role of dispersion forces in packing metal-supported self-assembled monolayers* Comput. Theo. Chem. *1053* (2015) 322
4. Aguilera-Porta, M. Calatayud, C. Salzemann, C. Petit *Understanding How in situ Generated Hydrogen Controls the Morphology of Platinum Nanoparticles* J. Phys. Chem. C, *118* (2014), 9290
5. Platinum and platinum based nanoalloys synthesized by wet chemistry Salzemann, C. M. Calatayud, et al. Faraday Trans. *181* (2015) 19