

**MASTER DE CHIMIE DE PARIS CENTRE - M2S2****Proposition de stage 2020-2021****Internship Proposal 2020-2021****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* : Laboratoire de Chimie ThéoriqueAdresse / *Address* : Tour 12-13 4<sup>e</sup> étage, 4 place Jussieu, 75005 ParisDirecteur / *Director (legal representative)* : JP PiquemalTél / *Tel* : +33 1 44 27 25 04

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

**Equipe d'accueil / Hosting Team : Chimie Inorganique et Organométallique**Adresse / *Address* : Tour 12-13 4<sup>e</sup> étage, 4 place Jussieu, 75005 ParisResponsable équipe / *Team leader* : H. GERARDSite Web / *Web site* : [https://www.lct.jussieu.fr/?page\\_id=376](https://www.lct.jussieu.fr/?page_id=376)Responsable du stage (encadrant) / *Direct Supervisor* : Hélène GérardFonction / *Position* : PrTél / *Tel* : 01 44 27 96 62E-mail : [helene.gerard@upmc.fr](mailto:helene.gerard@upmc.fr)Période de stage / *Internship period* \* : janvier – juillet 2021**Nanoparticules de Cuivre métalliques : modélisation par une approche cluster / *Metallic Copper Nanoparticles : modeling by a cluster approach*****Projet scientifique (1 page maximum) / *Scientific Project (maximum 1 page):*****1. Projet / *Project***

La compréhension des mécanismes de nucléation/croissance est un élément clé de l'optimisation raisonnée des méthodes de synthèse de nanoparticules (NPs). Quand celles-ci sont métalliques, une étape préalable de réduction des précurseurs inorganiques les précède le plus souvent, conduisant à description d'un triptyque réduction/nucléation/croissance. Alors que l'étape de réduction a pu, dans plusieurs exemples (Carenco2012, Vivien2019), être séparée des deux suivantes, la situation est plus complexe dans le cas de la synthèse de nanoparticules de Cu puisqu'il a pu récemment être montré un couplage entre les trois étapes (Guillaumont2020). Ce couplage s'est avéré être chimiquement lié à l'activité de ces NPs en tant que catalyseur d'hydrogénation/deshydrogénation (Frogneux2018).

Le but de ce projet est de réaliser une étude théorique de processus de réduction de sels de cuivre en Cu(0) en prenant en compte leur couplage avec les processus de nucléation/croissance conduisant à la formation de nanoparticules. L'objectif est de répondre à la question : comment la présence d'un cluster ou d'une

\* min. 5 mois à partir du 18 janv 2021 / *min. 5 months not earlier than January, 18th 2021.*

Fin de stage au plus tard le 16/07/2021 ou le 30/09/2021 (dates de validation de diplôme). / *End of internship at the latest July 16, 2021 or Sept. 30, 2021 (dates of graduation).*

surface de cuivre modifie-t-elle la stabilité relative des différentes espèces impliquées dans les processus redox du cuivre et leur réactivité les unes vis-à-vis des autres ? Cette modification de stabilité est en effet à l'origine des processus d'auto-catalyse (réduction plus facile en présence de la NP) ou de maturation (dissolution, oxydante ou non, de la NP pour se stabiliser dans une structure). A ce titre, le rôle des ligands (phosphine en particulier) et du solvant (oleylamine) dans cette stabilité s'avère essentiel, et devra être pris en compte.

Ce projet est financé par l'Institut de Sciences des Matériaux IMAT.

## 2. Techniques ou méthodes utilisées / *Specific techniques or methods*

Une modélisation de type "agrégat" des espèces de Cu(0) sera utilisée et permettra l'utilisation de méthodes quantiques (DFT, voire TD-DFT). L'influence des ligands, solvants, et sels de cuivre sur leur stabilité et leur structure électronique sera étudiée et soigneusement analysée (orbitales localisées, densité de spin, ELF). Une étape importante sera de déterminer l'effet de "l'habillage" des agrégats avec des ligands ou contre-ions, car la plupart des approches existant dans la littérature sur ce type d'espèces se limitent à la représentation des agrégats "nus". Des comparaisons avec des études de type « surface périodique » seront réalisées pour définir l'extrapolation à des tailles « infinies » des grandeurs d'intérêt (interaction métal-ligand,...).

## 3. Références / *References*

Carenco2012 : “ *Revisiting the Molecular Roots of a Ubiquitously Successful Synthesis: Nickel(0) Nanoparticles by Reduction of [Ni(acetylacetonate)<sub>2</sub>]* ” S. Carenco, S. Labouille, X.-F. L. Le Goff, N. Mézailles, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14165 – 14173. DOI: 10.1002/chem.201201071

Vivien2019 : “ *Role of Oleylamine Revisited: An Original Disproportionation Route to Monodispersed Cobalt and Nickel Nanocrystals* ” A. Vivien, M. Guillaumont, L. Meziane, C. Salzemann, C. Aubert, S. Halbert, H. Gérard, M. Petit, C. Petit, *Chem. Mater.*, **2019**, *31*, 960-968. DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b04435.

Guillaumont2020 : “ *Modélisation quantique de la réduction de précurseurs de Cobalt et de Cuivre en vue de la formation de nanoparticules métalliques* ”, M. Guillaumont, *thèse de doctorat Sorbonne Université*, **Juillet 2020**.

Frogneux2018: “ *Surprisingly high sensitivity of copper nanoparticles toward coordinating ligands: consequences for the hydride reduction of benzaldehyde* ” X. Frogneux, F. Borondics, S. Lefrançois, F. D'Accrisio, C. Sanchez, S. Carenco, *Catal. Sci. Technol.*, **2018**, *8*, 5073-5080. DOI: 10.1039/c8cy01516c.